

SÉRIE A, N° 3308

N° D'ORDRE :

4180

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

PHILIPPE NOZIÈRES

1^{re} THÈSE. — L'EFFET DE L'INTERACTION DE COULOMB SUR LES
EXCITATIONS ÉLÉMENTAIRES DANS LES SOLIDES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 28 novembre 1957 devant la Commission d'examen.

MM. ROCARD..... *Président.*

AIGRAIN..... } *Examineurs.*
FRIEDEL..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1959



Digitized by the Internet Archive
in 2026

SÉRIE A, n° 3308

N° D'ORDRE :

4180

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

PHILIPPE NOZIÈRES

1^{re} THÈSE. — L'EFFET DE L'INTERACTION DE COULOMB SUR LES
EXCITATIONS ÉLÉMENTAIRES DANS LES SOLIDES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 28 novembre 1957 devant la Commission d'examen.

MM. ROCARD..... *Président.*

AIGRAIN..... } *Examineurs.*
FRIEDEL..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1959



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen M. J. PÉRÈS.

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.	GALLIEN	T	Embryologie.
PAUTHENIER	T	Electrotechnique générale	EICHHORN	T	Biologie végétale (P.C.B.)
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	DE CUGNAC	T	Biologie végétale (P.C.B.)
L'ÉRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	M ^{lle} CAUCHOIS	T	Chimie physique.
GARNIER	T	Géométrie supérieure.	THELLIER	T	Physique du Globe.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	L'HÉRITIER	T	Génétique.
LAUGIER	T	Physiologie générale.	GRIVET	T	Radioélectricité.
M. CURIE	T	Physique (P.C.B.).	PONCIN	T	Mécanique des fluides.
BARRABÉ	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.
G. DARMOIS	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	QUELET	T	Chimie organique.
J. BOURCART	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
L'ANTÉFOL	T	Botanique.	CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.
GRASÉ	T	Évolution des êtres organisés.	CUVILLIER	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	JUNG	T	Pétrographie.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	WIEMANN	T	Chimie organ. structurale.
VYART	T	Minéralogie.	JACQUINOT	T	Spectroscopie et Physique céleste.
TEISSIER	T	Zoologie.	VASSY	T	Physique de l'atmosphère
MANGENOT	T	Biologie végétale.	DESTOUCHES	T	Théories physiques.
P. AUGER	T	Physique quantique et Relativité.	M. PRUVOST	T	Géologie.
MONNIER	T	Physiologie des fonctions.	AMIEL	T	Chimie (P.C.B.).
LIVETEAU	T	Géologie.	HOCAET	T	Minéralogie.
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	J.-P. MATHIEU	T	Physique (P.C.B.).
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).	COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).
LAFFITTE	T	Chimie générale.	MAY	T	Biologie animale (P.C.B.).
FAVARD	T	Mécanique générale.	CHOQUET	T	Calcul diff. et intégral.
COULOMB	T	Physique du Globe.	FELDMANN	T	Biologie (P.C.B.).
M ^{lle} COUSIN	T	Biologie animale (P.C.B.).	GUINIER	T	Physique (P.C.B.).
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	JOST	T	Biologie (P.C.B.).
P. DRACH	T	Zoologie.	PORTET	T	Calcul des probabilités.
KASTLER	T	Physique.	SCHWARTZ	T	Méthodes mathématiques de la Physique.
EPHROSSI	T	Génétique.	CHOUARD	T	Physiologie végétale.
WURMSER	T	Biol. physico-chimique.	MALAVARD	T	Aviation.
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.).	BRELOT	T	Calcul différentiel.
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P.C.B.).	NORMANT	T	Chimie (P.C.B.).
LUCAS	T	Recherches physiques.	BÉNARD	T	Chimie (P.C.B.).
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
ARNULF	T	Optique appliquée.	DUGUÉ	T	Statistiques mathématiques.
MAX MORAND	T	Physique.	GELOSO	T	Chimie (S.P.C.N.).
SOLÉILLET	T	Physique.	SOULAIAC	T	Psychophysiologie.
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.	ULRICH	T	Physiologie végétale.
DANJON	T	Astronomie.	MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
FROMAGEOT	T	Chimie biologique.	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
LAPORTE	T	Physique générale et Radioactivité.	CHADEFAUD	T	Botanique.
JANET	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	DESTRIAU	T	Physique (M.P.C.).
PETIT	T	Biologie maritime.	M ^{lle} LE BRETON	T	Physiologie générale.
			SALEM	T	Mathématiques générales.
			LELONG	T	Mathématiques générales.
			DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparées.

PROFESSEURS (suite)

EHRESMANN	T	Topologie algébrique.	BRUSSET	Chimie (P.C.B.).
FRANÇON		Physique (M.P.C.).	M. LEVY	Physique théorique.
GLANGEAUD	T	Géographie physique et	LENORMANT	Physiologie
		Géologie dynamique.	M ^{me} CHAIX	Chimie biologique.
GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.).	M ^{me} HUREL-PY ...	Biologie végétale (P.C.B.)
PISOT	T	Calcul des probabilités.	PIAUX	Chimie (P.C.B.).
F. ROCH		Géologie.	BRUN	Mécanique expérimentale des fluides.
SCHATZMANN		Astrophysique.		Chimie biologique.
TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.	LEDERER	
			M ^{me} DUBREIL-JACOBIN	
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.	TIN	Mathématiques.
JOLIOU	T	Physique nucléaire et radioactivité.	M ^{me} LELONG - FERRAND	Mathématiques (E.N.S.).
		Physique (P.C.B.).	BELLAIR	Géologie (S.P.C.N.).
LENNUIER		Génétique.	COTTE	Physique (M.P.C.).
RIZET		Géologie appliquée.	J. DUBOIS	Chimie.
ROUTHIER		Théories physiques.	LAMOTTE	Chimie (P.C.B.).
M ^{me} TONNELAT ...		Mathématiques (M.P.C.).	LE ROLLAND	Mécanique des fluides.
DIXMIER		Chimie (P.C.B.).	MICHEL	Chimie (S.P.C.N.).
SOUCRAY		Physique (P.C.B.)	OLMER	Énergétique générale.
AGRAIN				

Secrétaire Général C. MONIER.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance au Professeur David Pines, de l'Université de Princeton qui m'a suggéré le sujet de cette étude et m'a prodigué les conseils et les encouragements tout au long de ce travail. Je remercie aussi l'Université de Princeton des bourses qu'elle m'a accordées pour les années académiques 1955-1956 et 1956-1957.

Je remercie le Professeur Yves Rocard pour l'intérêt qu'il n'a cessé de me témoigner depuis mon entrée à l'Ecole Normale et le Professeur Pierre Aigrain qui m'a initié à la Physique des Solides et m'a orienté vers ce domaine de recherches.

EFFET DE L'INTERACTION DE COULOMB SUR LES EXCITATIONS ÉLÉMENTAIRES DANS LES SOLIDES ⁽¹⁾

Par PHILIPPE NOZIÈRES

CHAPITRE PREMIER

INTRODUCTION

Dans un gaz d'électrons, les particules sont soumises à des forces d'interaction électrostatiques. Quel est l'effet de cette interaction sur les propriétés du système ? Si fondamental que puisse sembler ce problème, ce n'est que très récemment qu'on l'a abordé explicitement. Jusqu'à ces dernières années, tous les traitements des électrons dans les solides utilisaient l'approximation dite « à un électron ». Dans cette approche, le potentiel agissant sur chaque particule est remplacé par un potentiel moyen, dépendant de la distribution spatiale de toutes les autres particules. Les électrons sont alors indépendants, et ne subissent aucune corrélation entre eux. On est ainsi ramené à l'équation de Schrödinger pour un seul électron. Celle-ci reste très difficile à résoudre, mais néanmoins, permet une étude qualitative du spectre des niveaux d'énergie, qui forme la base de la physique des solides actuelle.

Négliger les corrélations est une approximation très brutale. Elle conduit les particules à passer trop de temps les unes près des autres, ce qui augmente considérablement l'énergie de l'état de base. On peut éprouver la validité de ce procédé en comparant l'énergie fondamentale ainsi obtenue avec l'énergie cohésive du solide fournie par l'expérience. Le désaccord est complet, ce qui montre l'importance des corrélations que nous avons négligées. A ce point, il semblerait que nous n'avons plus qu'à abandonner l'approximation à un électron. Cependant, cette dernière s'est révélée extraordinairement fertile dans l'étude des excitations élémentaires du système. Les propriétés thermiques, magnétiques,

(1) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences physiques, et soutenue le 28 novembre 1957 devant la Commission d'examen.

électriques.... des solides sont remarquablement expliquées au moyen des concepts d'espace réciproque, de surface de Fermi, de masse effective, etc..., qui dérivent directement de l'approximation susdite. Il reste donc à expliquer pourquoi ce procédé, que nous savons mauvais pour le calcul de l'énergie, décrit si bien les excitations élémentaires. Une partie de cette étude est consacrée à une discussion de cette question.

D'autre part, l'approximation à un électron constitue une simplification draconienne du problème réel, et, en pratique, peut supprimer certains aspects du système. C'est précisément ce qui se produit. Depuis longtemps, on a noté la présence d'états liés de deux porteurs libres, les excitons, qui échappent à l'approximation usuelle, et doivent être traités séparément. En outre, nous montrerons l'existence d'oscillations collectives de polarisation, les plasmons qui, en fait, jouent un rôle primordial dans les propriétés du gaz. Les plasmons ont été discutés par Bohm et Pines (1) en 1953 pour le cas particulier d'un gaz d'électrons libres. Afin d'appliquer ces concepts aux électrons dans les solides, il est nécessaire de généraliser leur méthode à un gaz d'électrons plongés dans un potentiel périodique. Dans ce qui suit, nous proposons un traitement de ce problème, et nous discutons en détail les différentes excitations élémentaires du système réel.

Au chapitre premier, nous esquissons une discussion du formalisme de Bohm et Pines pour le gaz d'électrons libres. Au chapitre II, nous développons une généralisation du formalisme de Bohm et Pines applicable à un gaz d'électrons dans un réseau périodique. Nous mettons en évidence des oscillations collectives : les plasmons. Au chapitre III, nous montrons que pour un gaz de fermions, il reste une interaction écrantée entre les particules, qui ne modifie pas de façon appréciable le continuum d'excitations élémentaires individuelles. Pour des bosons, au contraire, les plasmons sont les seules excitations. Le chapitre IV est consacré à l'étude des excitations élémentaires d'un groupe de porteurs minoritaires : excitons, plasmons de conduction, plasmons acoustiques. Finalement, au chapitre V, nous décrivons la production des plasmons par des électrons rapides ou des rayons X, et nous comparons les prévisions théoriques avec l'expérience.

C'est en 1953 que Pines (2) applique la méthode proposée par Bohm et lui-même au calcul de l'énergie cohésive. A cause de la longue portée de l'interaction de Coulomb, les propriétés du gaz d'électrons aux grandes longueurs d'onde sont essentiellement collectives, en ce sens qu'il existe des ondes longitudinales de polarisation, les plasmons, qui concernent simultanément un grand nombre d'électrons. Les plasmons, analogues aux oscillations de plasma rencontrées dans les déchar-

(1) D. BOHM et D. PINES. — *Phys. Rev.*, 1953, III, **92**, 608.

(2) D. PINES. — *Phys. Rev.*, 1953, **92**, 626.

ges gazeuses, ont une fréquence très élevée, approximativement égale à :

$$\omega_p = \left(\frac{4\pi N e^2}{m} \right)^{1/2}$$

(où m est la masse de l'électron). Pour les densités N communément rencontrées dans les métaux, $\hbar\omega_p$ est plus grand que l'énergie de Fermi E_0 , *a fortiori* beaucoup plus grand que kT : les plasmons sont donc toujours dans leur état de base. Aux courtes longueurs d'ondes, ces plasmons disparaissent, car les fluctuations des particules individuelles empêchent alors l'existence d'oscillations cohérentes. Cette coupure du spectre collectif intervient pour une longueur d'onde de l'ordre du rayon de Debye λ_D , donnée par :

$$\lambda_D \sim \left(\frac{V_0^2}{\omega_p^2} \right)^{1/2}$$

où V_0 est la vitesse de Fermi des électrons. Les plasmons n'étant jamais excités, il en résulte que les fluctuations de densité électronique de vecteur d'onde $k < k_c = \lambda_D^{-1}$ sont gelées dans leur valeur pour l'état de base : la partie à longue distance de l'interaction de Coulomb est donc inopérante : l'interaction effective est écrantée, avec un rayon d'écran égal à λ_D . Cet effet est analogue à celui décrit par Debye et Hückel pour les électrolytes fortement ionisés. Le vecteur d'onde k_c sépare la région des faibles k , où le comportement du gaz est essentiellement collectif, de la région des grands k , pour laquelle l'interaction de Coulomb n'est qu'une faible perturbation, et où les électrons se comportent comme des individus isolés.

Bohm et Pines introduisent au départ la notion de plasmon collectif. Nous exposerons leur méthode d'une manière légèrement différente, soulignant son analogie avec l'électrodynamique usuelle. L'hamiltonien du système peut s'écrire, après un développement de Fourier standard :

$$H = \sum_i \frac{P_i^2}{2m} + \sum_k \frac{M_k^2}{2} (\rho_k \rho_{-k} - N) \quad (1)$$

dans lequel P_i et x_i sont la quantité de mouvement et la position du $i^{\text{ème}}$ électron, $\rho_k = \sum_i \exp(-ik \cdot x_i)$ est la fluctuation de densité de vecteur d'onde k du gaz, et où $M_k^2 = \frac{4\pi e^2}{k^2}$ mesure la force du couplage électrostatique (3). Maintenant, il est bien connu que l'interaction de

(3) Dans la sommation sur k , la composante $k = 0$ est absente, car nous supposons le gaz d'électrons plongé dans une charge positive uniforme, qui assure la neutralité globale du système.

Coulomb peut être décrite comme provenant de l'interaction de chaque particule avec les composantes longitudinales du champ électromagnétique. Ces dernières sont déterminées par l'équation de Poisson. Soient P_k et Q_k les variables canoniques décrivant le photon longitudinal de vecteur d'onde k . L'hamiltonien H correspondant a été obtenu par Fermi. Si nous négligeons le couplage avec les photons transverses, toujours petit du fait de la haute fréquence de ces derniers, H s'écrit :

$$H = \sum_i \frac{P_i^2}{2m} + \sum_k \sum_i iM_k \frac{k}{m} \left(P_i - \frac{\hbar k}{2} \right) Q_k e^{-ikx_i} + \sum_k \frac{P_k P_k + \omega_k^2 Q_k^* Q_k}{2} - \sum_{\substack{k,l \\ k+l \neq 0}} \frac{M_k M_l}{2} \mathbf{k} \cdot \mathbf{l} Q_k^* Q_l^* \rho_{k+l} - \sum_k \frac{NM_k^2}{2} \quad (2)$$

Il y a deux termes d'interaction photon-électron, l'un linéaire et l'autre non linéaire. En mécanique quantique, l'équation de Poisson est une équation « faible », qui n'agit que sur les fonctions d'onde Ψ du système, et non sur les opérateurs. Elle s'écrit :

$$(P_k - M_k \rho_k) \Psi = 0 \text{ pour chaque } k. \quad (3)$$

On peut passer de l'ensemble (2) et (3) à l'hamiltonien (1) par une transformation canonique simple (voir référence 1). Les variables P_k sont déterminées sans ambiguïté, tandis que Q_k est déterminé à une constante additive près, qui dépend de la jauge adoptée.

Pour $k < k_c$, les termes d'interaction de (2) influencent peu les photons : ces derniers constituent alors des excitations élémentaires bien définies, qui ne sont autres que les plasmons mentionnés plus haut. De plus dans (3), le terme P_k est négligeable, ce qui implique que la densité de fluctuation ρ_k est presque nulle : il en résulte l'effet d'écran. Au contraire, pour $k > k_c$, l'interaction photon-électron est telle que les photons perdent toute signification physique. Bohm et Pines proposent donc de décrire la partie à longue distance ($k < k_c$), de l'interaction de Coulomb au moyen d'un champ de photons longitudinaux ou plasmons, et de garder pour la partie à courte distance ($k > k_c$), la description normale au moyen d'une interaction directe électron-électron. Ils obtiennent ainsi l'hamiltonien :

$$H = \sum_i \frac{P_i^2}{2m} + \sum_{k < k_c} \frac{P_k^* P_k + \omega_k^2 Q_k^* Q_k}{2} + \sum_{k < k_c} \sum_i iM_k \frac{k}{m} \left(P_i - \frac{\hbar k}{2} \right) Q_k e^{-ik \cdot x_i} - \sum_{\substack{k,l < k_c \\ k+l \neq 0}} \frac{M_k M_l}{2} \mathbf{k} \cdot \mathbf{l} Q_k^* Q_l^* \rho_{k+l} - \sum_{k < k_c} \frac{NM_k^2}{2} + \sum_{k > k_c} \frac{M_k^2}{2} [\rho / \rho_{k_c} - N] \quad (4)$$

De plus, la fonction d'onde Ψ est soumise à l'ensemble des conditions subsidiaires :

$$[P_k - M_k \rho_k] \Psi = 0 \text{ pour } k < k_c. \quad (5)$$

Jusqu'à présent, le vecteur d'onde de coupure k_c est plus ou moins déterminé. Si l'on était capable de résoudre le problème rigoureusement, les résultats seraient indépendants de son choix. L'esprit de la méthode est de choisir k_c de manière à pouvoir faire des approximations raisonnables. En fait, on fait d'abord les approximations nécessaires et l'on détermine ensuite k_c en minimisant l'énergie de l'état de base. Pines est ainsi amené à choisir $k_c = 0,4 r_s^{1/2} k_0$, où k_0 est le vecteur d'onde de Fermi, et r_s la distance interélectronique mesurée en rayons de Bohr a_0 , définie par $r_s^3 = \frac{3}{4\pi a_0^3 N}$. Pour $r_s \sim 3$, k_c est de l'ordre de k_0 , et les modes collectifs représentent une part appréciable des degrés de liberté du système. Pour $r_s \ll 1$, au contraire, il y a très peu de plasmons (Pour $r_s \gg 1$, la détermination de k_c doit être modifiée). Les approximations faites par Bohm et Pines sont alors les suivantes :

a) L'approximation dite « de la phase aléatoire ». Elle équivaut à négliger tous les termes couplant des excitations de vecteurs d'onde différents, entre autres le terme d'interaction plasmon électron non linéaire de l'hamiltonien (4).

b) On néglige les conditions subsidiaires sur la fonction d'onde : on peut montrer que (5) est automatiquement satisfait pour l'état de base de (4) : cette approximation n'influe donc pas sur le calcul de l'énergie cohésive, mais jette un doute sérieux sur la détermination des excitations élémentaires.

c) On traite le terme linéaire d'interaction plasmon électron par une méthode de perturbation du second ordre. Cette approximation, excellente pour k petit, devient médiocre aux alentours de $k = k_c$.

d) On traite la partie à courte distance de l'interaction de Coulomb comme une perturbation. En outre, on néglige l'effet couplé de ce terme et de l'interaction plasmon électron (ce qui en fait se rattache à l'approximation a). On peut montrer que pour $r_s \sim 3$, ces approximations n'affectent pas les propriétés des plasmons de faible k . Par contre leur validité en ce qui concerne l'énergie des particules individuelles est douteuse, tout spécialement pour les approximations a et d. Nous discuterons plus tard l'approximation b, qui, à notre avis, n'a pas l'importance qu'on lui a souvent donnée.

Par sa nature même, cette méthode a des défauts. Elle décrit très mal les excitations pour $k \sim k_c$: le passage du collectif à l'individuel est progressif et non pas brutal. En outre certaines des approximations sont impossibles à justifier avec certitude. Malgré cela, elle représente un immense progrès sur la méthode de Hartree Fock. La détermination de l'énergie cohésive par Pines donne un résultat en excellent accord

avec celui de Wigner (4) et avec l'expérience. En fait, Krismeent (5) a montré récemment que les fonctions d'ondes de Wigner et Pines étaient presque les mêmes, et que le facteur de corrélation utilisé par Wigner contenait une coupure naturelle pour $k \sim k_c$. La méthode Pines a la supériorité qu'elle traite sur le même pied les corrélations entre spins parallèles et antiparallèles.

Récemment, divers auteurs ont proposé des méthodes pour résoudre rigoureusement le problème du gaz d'électrons libres dans le cadre de l'approximation de la phase aléatoire (Gell-Mann et Brueckner (6), Hubbard (7) ont sommé les termes correspondants du développement de perturbation, Sawada (8) a diagonalisé un hamiltonien simplifié). Comme l'ont souligné Brueckner et Gell-Mann, un tel calcul n'est valable que dans la limite des très fortes densités, où les diagrammes d'échange sont négligeables. Pines et l'auteur (9) ont montré que, malgré ses défauts, la méthode de Bohm et Pines était plus réaliste que les précédentes dans le cas des densités métalliques habituelles, car elle constitue une interpolation entre les résultats simples à longue et à courte distance. Dans ce qui suit, nous nous efforcerons de généraliser cette méthode au cas du réseau périodique.

CHAPITRE II

Le premier essai de traitement des plasmons dans un réseau périodique est celui de Wolff (10), qui utilise une méthode du type Hartree pour obtenir l'équation de dispersion des plasmons. Adams (11) a traité deux cas particuliers sans apparemment reconnaître la possibilité d'un traitement plus général. La première approche cohérente est celle de Kanazawa (12), qui transpose directement la méthode de Bohm et Pines : il se limite à un exposé formel sans discuter les approximations utilisées, ni la signification des résultats. Pines et l'auteur (13) ont

(4) E. WIGNER. — *Phys. Rev.*, 1934, **46**, 1002; *Trans. Faraday Soc.*, 1938, **34**, 678.

(5) O. KRISMEENT. — *Phil. Mag.*, 1957, **2**, 245.

(6) K. BRUECKNER et M. GELL-MANN. — *Phys. Rev.*, 1957, **106**, 364.

(7) J. HUBBARD. — *Proc. Roy. Soc.*, 1957, A **240**, 539; 1958, A **234**, 336.

(8) K. SAWADA. — *Phys. Rev.*, 1957, **106**, 372.

K. SAWADA, K. BRUECKNER, N. FUKUDA et K. BROUT. — *Phys. Rev.*, 1957, **108**, 507.

(9) P. NOZIÈRES et D. PINES. — *Phys. Rev.*, 1958, **111**, 442.

(10) P. WOLFF. — *Phys. Rev.*, 1953, **92**, 18.

(11) E. N. ADAMS. — *Phys. Rev.*, II, 1955, **98**, 947.

(12) H. KANAZAWA. — *Prog. Theoret. Phys.*, 1955, **13**, 227.

(13) D. PINES et Ph. NOZIÈRES. — *Phys. Rev.*, 1958, **109**, 741, 761 et 1062, que nous désignerons par la suite du nom de N.P. I, N.P. II, N.P. III.

repris le même type de calcul sous un angle plus général, et ce chapitre est consacré à l'étude d'une variante améliorée de leur méthode, entièrement convergente. Nous nous contenterons d'exposer les aspects nouveaux de cette variante, référant à NPI pour une discussion détaillée des points communs aux deux approches.

Considérons donc l'ensemble des électrons d'un solide, comprenant aussi bien les couches internes que les couches de valence. Soit $V(r)$ le potentiel périodique du réseau. L'hamiltonien du système est alors :

$$H = \sum_i \left[\frac{p_i^2}{2m} + V(r_i) \right] + \sum_k \frac{M_k^2}{2} [\rho_k \rho_{-k} - N]. \quad (6)$$

Nous séparons maintenant l'interaction de Coulomb en deux parties, l'une à longue distance pour $k < k_c$ et l'autre à courte distance pour $k > k_c$, k_c est pour le moment arbitraire. Nous supposons cependant que la sphère de rayon k_c est contenue à l'intérieur de la première zone de Brillouin de telle manière que la somme de deux vecteurs $k < k_c$ ne puisse jamais être égale à un vecteur du réseau réciproque. Nous définissons maintenant H_0 comme suit :

$$H_0 = \sum_i \left[\frac{p_i^2}{2m} + V(r_i) \right] + \sum_{k > k_c} \frac{M_k^2}{2} \rho_k \rho_{-k} - \sum_k \frac{NM_k^2}{2}. \quad (7)$$

Soient Φ_n et E_n les fonctions et énergies propres de H_0 , les Φ_n sont des fonctions à plusieurs corps compliqués ; en pratique, on peut les approximer par une méthode de Hartree Fock. L'ensemble des Φ_n offre une représentation commode pour décrire l'effet du potentiel périodique. Dans ce qui suit, nous utiliserons seulement les éléments de matrice A_{0n} d'un opérateur A entre l'état de base Φ_0 et les divers états excités. L'énergie E peut alors se caractériser par :

$$\omega_{n0} = \frac{E_n - E_0}{\hbar}.$$

Pour chaque valeur de k , les éléments de matrice $(\rho_k)_{0n}$ satisfont à une importante relation, dite règle de la somme f . Cette relation provient du fait que ρ_k , qui ne dépend que de la position des porteurs, commute avec le potentiel $V(r_i)$ et avec l'interaction de Coulomb. Il est alors facile d'évaluer la quantité $[[H_0, \rho_k], \rho_{-k}]_{00}$, soit dans la représentation définie plus haut, soit directement en calculant le commutateur $[P_i, e^{-ik \cdot x_i}]$. En égalant les deux valeurs ainsi obtenues, on obtient la relation :

$$\sum_n \hbar \omega_{n0} \{ |(\rho_k)_{0n}|^2 + |(\rho_{-k})_{0n}|^2 \} = \frac{\hbar^2 k^2 N}{m}. \quad (8)$$

Par suite de la symétrie par réflexion du cristal, les deux termes dans

la parenthèse conduisent à des sommes égales. Si nous définissons une force d'oscillateur $f_{0n}(k)$ par la relation :

$$f_{0n}(k) = \frac{2m}{\hbar k^2} \omega_{n0} |(\rho_k)_{0n}|^2, \quad (9)$$

les $f_{0n}(k)$ satisfont la relation de la somme f :

$$\sum_n f_{0n}(k) = N. \quad (10)$$

Les $f_{0n}(k)$ sont simplement les analogues longitudinaux des forces d'oscillateur transverses bien connues en optique.

Nous sommes maintenant armés pour étudier les plasmons. Cependant, avant d'entamer un traitement hamiltonien du type Bohm-Pines, il est utile de déterminer directement la fréquence et la nature de ces derniers par une étude des équations de mouvement. Ce faisant, nous serons amenés à des approximations qui ne seront justifiées que dans le traitement définitif. Soit a_k^* l'opérateur création du plasmon de vecteur d'onde $k < k_c$, de fréquence ω . a_k^* doit alors satisfaire à la relation :

$$[H, a_k^*] = \hbar \omega a_k^*. \quad (11)$$

D'autre part, a_k^* doit avoir les propriétés translationnelles de ρ_k , ce qui nous amène à poser :

$$(a_k^*)_{mn} = c_{mn}(\rho_k)_{mn}. \quad (12)$$

Les c_{mn} sont un ensemble de constantes inconnues, à déterminer. Pour ce faire, nous écrivons (11) explicitement :

$$\hbar(\omega - \omega_{mn})c_{mn}(\rho_k)_{mn} = \sum_{k' < k_c} \frac{Mk'^2}{2} \{ [\rho_{k'}, a_k^*] \rho_{-k'} + \rho_{-k'} [\rho_{k'}, a_k^*] \}. \quad (13)$$

Telle qu'elle est l'équation (13) est inutilisable. Pour simplifier, nous remplacerons les commutateurs $[\rho_{k'}, a_k^*]$ par leur valeur moyenne dans l'état de base qui, par suite des propriétés translationnelles des ρ_k et a_k^* , n'est différente de 0 que lorsque $k' = -k$. Cette approximation est équivalente à l'approximation de la phase aléatoire de Bohm et Pines. L'équation (13) se résout alors aisément, et fournit :

$$\left. \begin{aligned} c_{mn} &= \frac{C}{\omega - \omega_{mn}} \\ \hbar &= \frac{4\pi e^2}{k^2} \sum_n \frac{2\omega_{n0} |(\rho_k)_{0n}|^2}{\omega^2 - \omega_{n0}^2} \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

Dans (14), C est une constante de normalisation arbitraire.

La seconde des équations (14) n'est autre que l'équation de disper-

sion qui détermine la fréquence ω . Utilisant la définition des $f_{0n}(k)$ nous pouvons l'écrire :

$$1 = \frac{4\pi e^2}{m} \sum_n \frac{f_{0n}(k)}{\omega^2 - \omega_{n0}^2} \quad (15)$$

Le deuxième membre de (15) diverge lorsque $\omega_{n0} = \pm \omega$. Les transitions correspondantes résonnent avec les plasmons, et ont pour effet d'amortir ces derniers. L'équation de dispersion (15) peut cependant être utilisée à condition de prendre la partie principale de l'intégrale. La dérivation de (15) est tout à fait générale. S'il existe plusieurs modes collectifs, de fréquences $\omega_1, \omega_2, \dots$, ces dernières sont toutes racines d'une équation de dispersion unique. Nous pouvons tout de suite tirer quelques conclusions générales en comparant (15) avec la règle de la somme $f(10)$. Si tous les ω_{n0} sont plus petits que $\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi N e^2}{m}}$, (15) a une racine évidente, $\omega \simeq \omega_p$, qui correspond aux plasmons usuels : la présence du potentiel périodique ne modifie alors en rien les propriétés de ces derniers. Si, au contraire, tous les ω_{n0} sont plus grands que ω_p , (15) n'a pas de racine : il n'y a pas d'oscillation collective. Physiquement, l'interaction de Coulomb est prédominante dans le premier cas, tandis que dans le second, les forces de liaison aux sites du réseau sont trop fortes pour permettre la propagation d'une onde collective.

Une fois sélectionnée une des racines ω et de l'équation de dispersion, la première des équations (14) nous permet de déterminer les variables oscillantes. Afin d'éviter les difficultés dues aux transitions résonnantes, nous modifierons légèrement cette définition comme suit :

$$\left\{ \begin{array}{ll} (a_k^*)_{mn} = \frac{c}{\omega - \omega_{mn}} (p_k)_{mn} & \text{si } ||\omega_{mn} - \omega| > \eta \\ (a_k^*)_{mn} = 0 & \text{si } ||\omega_{mn} - \omega| < \eta \end{array} \right\} \quad (16)$$

η est une quantité pour le moment arbitraire, que nous prendrons plus tard plus grande que la largeur naturelle de la raie de plasmon. Les variables canoniques décrivant les plasmons sont données par :

$$\left\{ \begin{array}{l} P_k = \left(\frac{\hbar\omega}{2}\right)^{1/2} [a_k^* + a_{-k}] \\ Q_k = i \left(\frac{\hbar}{2\omega}\right)^{1/2} [a_k - a_{-k}^*] \end{array} \right\} \quad (17)$$

que l'on réexprime aisément au moyen de (16). Nous déterminons maintenant C en écrivant que P_k et Q_k doivent, dans les limites de l'approximation de la phase aléatoire, satisfaire aux relations de commutation usuelles :

$$[P_k, Q_k] = -i\hbar, \text{ etc...}$$

Ceci conduit finalement à :

$$\left\{ \begin{aligned} (P_k)_{mn} &= \frac{M_k}{\Lambda} \frac{\omega^2}{\omega^2 - \omega_{mn}^2} (\overline{\rho_k})_{mn} \\ (Q_k)_{mn} &= \frac{M_k}{\Lambda} \frac{-i\omega\eta_n}{\omega^2 - \omega_{mn}^2} (\overline{\rho_k})_{mn} \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

où ρ_k est une projection de ρ_k , simplement amputée de ses éléments résonnants, tout comme dans (16). La quantité Λ est définie par :

$$\Lambda^2 - 1 = \frac{1}{N} \sum_n \overline{f_{0n}(k)} \frac{\omega_{no}^2 \omega_p^2}{[\omega^2 - \omega_{no}^2]^2} \quad (19)$$

où $\overline{f_{0n}(k)}$ est une projection de $f_{0n}(k)$, déduite de $\overline{\rho_k}$ au lieu de ρ_k .

Notre traitement des plasmons n'a de sens que si ces derniers constituent une ligne étroite, bien définie. Nous verrons plus loin que cela implique que la grande majorité des $f_{0n}(k)$ corresponde à $\omega_{no} \ll \omega$ ou $\gg \omega$ c'est-à-dire une faible densité de force d'oscillateurs aux alentours de $\omega_{no} = \omega$. Dans ce cas, Λ^2 est très peu différent de 1. Ces conditions sont en fait réunies dans une large variété de solides, les couches internes correspondent à $\omega_{no} \gg \omega$ et la couche de valence à $\omega_{no} \ll \omega$. L'équation (18) montre que dans ce cas, seule la couche de valence participe de façon appréciable au plasmon collectif, les couches internes donnant une correction négligeable à P_k . Afin d'alléger l'écriture des calculs, nous définirons un certain nombre d'opérateurs dérivés de ρ_k , par les relations :

$$\left\{ \begin{aligned} (\rho_k^0)_{mn} &= \frac{\omega^2}{\omega^2 - \omega_{mn}^2} (\overline{\rho_k})_{mn} \\ (\rho_k^1)_{mn} &= \frac{\omega \omega_{mn}}{\omega^2 - \omega_{mn}^2} (\overline{\rho_k})_{mn} \\ (\rho_k^2)_{mn} &= \frac{\omega_{mn}^2}{\omega^2 - \omega_{mn}^2} (\overline{\rho_k})_{mn} \\ \rho_k^0 &= \rho_k - \overline{\rho_k} \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

La connaissance des vraies variables oscillantes P_k et Q_k va maintenant nous permettre de modifier les transformations canoniques de Bohm et Pines de manière à rendre leur méthode convergente. Comme eux, nous introduisons un ensemble de variables supplémentaires P_k , Q_k , pour $k < k_c$, satisfaisant aux relations de commutations habituelles de la théorie des champs. Nous remplaçons ensuite l'hamiltonien (6) par un hamiltonien modifié, contenant des termes nouveaux dépendant de ρ_k :

$$H_{\text{ext}} = H_0 + \sum_{k < k_c} 1/2 (M_k \rho_k + \Lambda P_k) (M_k \rho_{-k} + \Lambda P_{-k}). \quad (21)$$

Afin d'assurer que les valeurs propres de H_{ext} sont bien les mêmes que celles de H , nous imposons à la fonction d'onde un ensemble de conditions subsidiaires :

$$P_k \Psi = 0 \quad \text{pour} \quad k < k_c \quad (22)$$

Ces conditions supplémentaires impliquent une fonction d'onde singulière pour $P_{k_c} = 0$. Tant que nous ne ferons pas un usage explicite de (22), cela n'a guère d'importance. Dans le cas contraire, une étude détaillée du passage à la limite s'imposerait. Nous remarquons que P_{k_c} commute avec H_{ext} . L'état de base de H_{ext} , non dégénéré est donc un état propre de P_{k_c} , qui, du fait de l'invariance translationnelle, correspond à la valeur propre 0 : les conditions subsidiaires sont donc automatiquement satisfaites pour l'état de base (14). Signalons que Kanazawa (15) a récemment proposé une variante de la méthode avec un H_{ext} différent, et d'autres conditions supplémentaires qui ne sont pas singulières : il paie cet avantage par le fait que l'état de base de H_{ext} ne satisfait pas les conditions subsidiaires, ce qui rend sa technique inutilisable en pratique.

L'étape suivante consiste à utiliser les P_k pour décrire les plasmons : nous réalisons cet objectif au moyen d'une série de transformations canoniques. La première est engendrée par l'opérateur :

$$S = \sum_{k < k_c} \left\{ -\frac{M_k}{\Lambda} \rho_k^0 Q_k \right\}$$

(c'est-à-dire nous remplaçons la fonction d'onde Ψ par $e^{iS} \Psi$). Pour calculer le nouvel hamiltonien, nous faisons l'approximation de la phase aléatoire, remplaçant les commutateurs tels que $[\rho_k^1, \rho_k^0]$ par leur valeur moyenne dans l'état de base. La validité de cette approximation est discutée en détail dans NPI, et jugée satisfaisante lorsque l'amortissement des plasmons est faible. L'hamiltonien (21) est alors transformé en :

$$\left. \begin{aligned} H_{\text{ext}} = H_0 + \sum_{k < k_c} \frac{1}{2} (\Lambda^2 P_k^* P_k + \omega^2 Q_k^* Q_k) \\ + \sum_{k < k_c} \left\{ -i\omega \frac{M_k}{\Lambda} \rho_k^1 Q_k + M_k \Lambda \rho_k^2 P_k \right\} + \sum_{k < k_c} M_k \rho_k^1 P_k \\ + \sum_{k < k_c} \frac{M_k^2}{2} (\rho_k^0 + \rho_k^2)(\rho_{-k}^0 + \rho_{-k}^2) \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

(14) Une étude détaillée des difficultés soulevées par les conditions supplémentaires est donnée par D. BOHM, K. HUANG et D. PINES, *Phys. Rev.*, 1957, **107**, 71.

(15) H. KANAZAWA. — *Prog. Theoret. Phys.* (sous presse).

Nous avons dans (23) : l'hamiltonien d'oscillateurs à la fréquence $\Lambda\omega$, des termes d'interaction linéaires qui déplaceront la fréquence de $\Lambda\omega$ à ω , un terme d'interaction résonnant et une interaction résiduelle longue distance entre les électrons. Simultanément, les conditions supplémentaires deviennent :

$$\left[\frac{M_k}{\Lambda} \rho_k^* - P_k \right] \Psi = 0 \quad k < k_c. \quad (24)$$

Sur (24), nous voyons que nous avons donné à P_k la valeur établie plus haut : c'est en fait cette considération qui a déterminé la transformation canonique.

Une deuxième transformation permet d'éliminer les termes d'interaction de (23), tout en donnant à Q_k la valeur désirée. Elle est engendrée par :

$$S' = \sum_{k < k_c} \left\{ i \frac{M_k}{\Lambda\omega} \rho_k^1 P_k \right\}$$

Avec les mêmes approximations (23) devient :

$$\begin{aligned} H_{\text{ext}} = H_0 + \sum_{k < k_c} \frac{1}{2} (P_k^* P_k + \omega^2 Q_k^* Q_k) \\ + \sum_{k < k_c} \frac{M_k^2}{2} \left[(\rho_k^2 + \rho_k^0)(\rho_{-k}^2 + \rho_{-k}^0) + \frac{1}{\Lambda^2} \rho_k^1 \rho_{-k}^1 \right] + \sum_{k < k_c} M_k P_k \rho_k^0 \end{aligned} \quad (25)$$

tandis que la condition supplémentaire (24) se réduit à :

$$\rho_k^0 \Psi = 0 \quad \text{pour } k < k_c. \quad (26)$$

Pour obtenir (25), nous n'avons négligé aucun terme d'ordre supérieur : la convergence du calcul est due au fait que nous avons introduit directement les authentiques variables oscillantes.

Nous avons maintenant isolé un ensemble de plasmons indépendants, de fréquence ω , et nous n'avons plus qu'à tenir compte de leur amortissement, issu du dernier terme de (25). D'autre part, il est apparent sur (25) que la partie à longue distance de l'interaction de Coulomb est écrantée par les phénomènes collectifs. Pour les transitions telles que $\omega_{mn} \gg \omega$, l'interaction se réduit essentiellement à :

$$\sum_{k < k_c} \frac{M_k^2}{2} \rho_k^2 \rho_{-k}^2 \neq \sum_{k < k_c} \frac{M_k^2}{2} \rho_k^1 \rho_{-k}^1.$$

Dans ce cas, il n'y a pas d'effet d'écran. Au contraire, lorsque $\omega_{mn} \ll \omega$, le terme principal devient :

$$\sum_{k < k_c} \frac{M_k^2}{\Lambda^2} \rho_k^1 \rho_{-k}^1$$

qui est plus petit que l'interaction originelle par un facteur $\sim \frac{\omega_{mn}^2}{\omega^2}$: l'effet d'écran est alors très prononcé. En fait, en aucun cas cette interaction résiduelle ne saurait avoir beaucoup d'influence sur le mouvement des électrons : si $\omega_{mn} \gg \omega$, d'interaction, bien que non écrantée, est inopérante car des électrons fortement localisés sont insensibles à une interaction à longue distance ; si au contraire $\omega_{mn} \ll \omega$, l'écrantage suffit à rendre l'interaction inefficace.

Puisque l'interaction résiduelle est sans importance, les états propres des particules individuelles sont très proches de ceux de H_0 . Il est donc raisonnable de calculer la durée de vie des plasmons par un calcul de perturbation ordinaire partant des états propres de H_0 . Ceci conduit à une durée de vie τ pour le plasmon de vecteur d'onde k donnée par :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{2\pi^2 e^2}{m} \sum_n f_{0n}(k) \delta(\omega - \omega_{n0}). \quad (27)$$

Si nous voulons obtenir une raie de plasmon fine, il faut que $\omega\tau \gg 1$: en comparant (27) avec la règle de la somme f , nous voyons que cela implique une faible densité de forces d'oscillateur pour $\omega_{n0} \sim \omega$. En ce cas, on vérifie aisément que la condition de validité du traitement, $\Lambda^2 - 1 \ll 1$, est satisfaite à condition de choisir la largeur η de la bande « résonnante » ôtée des variables oscillantes telles que :

$$\frac{1}{\tau} \ll \eta \ll \omega.$$

Dans le cas d'une raie de plasmon large, le traitement précédent perd son sens, car la fréquence ω devient mal définie.

La question des plasmons étant réglée, nous pouvons revenir aux électrons. La fonction d'onde de ces derniers doit satisfaire aux conditions supplémentaires (26), qui expriment qu'aucune excitation du type plasmon n'est possible parmi les particules écrantées (Autrement dit, on a isolé les plasmons une fois pour toutes). Dans (25), c'est l'avant-dernier terme, en $\rho'_k \rho'_{-k}$, qui assure les subtiles corrélations nécessaires pour satisfaire les conditions supplémentaires. Dans le chapitre suivant, nous discuterons en détail l'influence de ces termes sur le spectre des états excités. L'interaction résiduelle a en outre une faible influence sur l'énergie de base, comme on peut s'en rendre compte en calculant sa valeur moyenne pour la fonction d'onde Ψ_0 . On obtient ainsi une énergie d'échange à longue distance écrantée, E_{lr}^{sc} , donnée par (17) :

$$E_{lr}^{sc} = - \frac{\hbar \omega_p}{4} \sum_{k < k'} \frac{1}{N} \sum_n f_{0n}(k) \frac{\omega_{n0} \omega_p}{\omega^2 - \omega_{n0}^2}. \quad (28)$$

Sur (28) nous voyons que pour chaque valeur de k , E_{lr}^{sc} est beaucoup

plus petit que l'énergie de base du plasmon $\hbar\omega$. Il est de plus intéressant de comparer cette énergie écrantée avec l'énergie E_{lr} , que l'on obtiendrait en négligeant l'effet d'écran :

$$E_{lr} = \frac{\hbar\omega_p}{4} \sum_{k < k_c} \frac{1}{N} \sum_n f_{0n}(k) \frac{\omega_p}{\omega_{no}}. \quad (29)$$

En comparant (28) et (29), nous voyons une fois de plus que l'effet d'écran n'affecte que les composantes telles que $\omega_{no} \ll \omega$.

Il est maintenant temps de déterminer le vecteur d'onde de coupure k_c , jusqu'à présent arbitraire. Suivant l'exemple de Bohm et Pines, nous utiliserons une méthode variationnelle : l'introduction d'un plasmon est utile si elle diminue l'énergie de l'état de base. Dans une telle opération, on remplace l'énergie d'échange $E_{lr}(k)$ donnée par (29), par la somme de l'énergie de base du plasmon, $1/2 \hbar\omega$ et de l'énergie d'échange écrantée, $E_{lr}^{sc}(k)$, donnée par (28). En exprimant que cela produit une diminution de l'énergie E_0 , on obtient un critère « d'existence » du plasmon de vecteur d'onde k :

$$\frac{1}{N} \sum_n f_{0n}(k) \frac{\omega_p^2}{\omega_{no}(\omega + \omega_{no})} > 1. \quad (30)$$

En comparant (30) avec la règle de la somme f , nous voyons qu'un plasmon existe seulement s'il y a assez de forces d'oscillateur correspondant à $\omega_{no} \ll \omega$: physiquement cela signifie que les électrons doivent être assez faiblement liés pour pouvoir propager une onde de plasma.

Faisons maintenant le bilan des résultats obtenus jusqu'à présent : nous avons étudié complètement les propriétés des plasmons : condition d'existence, fréquence, durée de vie. Par contre, notre connaissance des excitations d'électrons individuels ne s'est guère améliorée. Nous avons mis en évidence l'effet d'écran sur l'énergie d'échange, et l'existence de conditions supplémentaires sur les fonctions d'onde électroniques. Ces dernières sont complémentaires de l'effet d'écran, et expriment le fait que les électrons écrantés ne peuvent plus subir d'oscillations de plasma. Le problème des excitations individuelles est posé, mais non résolu, et sa discussion fera l'objet du chapitre suivant.

En pratique, nous avons vu que les propriétés collectives dépendent essentiellement de la répartition des $f_{0n}(k)$ entre transition à grand et faible ω_{no} . Nous pouvons exprimer tous nos résultats en fonction de la quantité :

$$f(\Omega, k) = \frac{1}{N} \sum_n f_{0n}(k) \delta(\omega_{no} - \Omega). \quad (31)$$

Le chapitre peut alors se résumer dans la série d'équations suivantes :

$$\left. \begin{aligned} \int_0^\infty f(\Omega, k) d\Omega &= 1 && \text{règle de la somme } f \\ \int_0^\infty f(\Omega, k) \frac{\omega_p^2}{\Omega(\omega + \Omega)} d\Omega &> 1 && \text{condition d'existence} \\ \int_0^\infty f(\Omega, k) \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - \Omega^2} d\Omega &= 1 && \text{équation de dispersion} \\ \frac{1}{\omega\tau} &= \frac{\pi}{2} \frac{\omega_p^2}{\omega} f(\omega) && \text{largeur de raie} \end{aligned} \right\} \quad (32)$$

L'effet d'écran sur l'énergie d'échange est mis en évidence dans les équations :

$$\left. \begin{aligned} E_{lr} &= \sum_{k < k_i} \int_0^\infty f(\Omega, k) \frac{\hbar \omega_p^2}{4\Omega} d\Omega \\ E_{lr}^{sc} &= \sum_{k < k_i} \int_0^\infty f(\Omega, k) \frac{\hbar \omega_p^2 \Omega}{4(\Omega^2 - \omega^2)} d\Omega \end{aligned} \right\} \quad (33)$$

CHAPITRE III

Dans le chapitre précédent, nous avons élaboré un traitement convergent des oscillations collectives d'un ensemble de particules interagissantes. Ce traitement est très général, et jusqu'à présent, nous n'avons pas eu à préciser la nature du potentiel périodique, ni la statistique régissant les particules (bosons ou fermions). Dans ce chapitre, nous discuterons qualitativement les excitations des particules individuelles dans le cas d'un gaz de fermions. Pour des bosons, la situation est totalement différente, comme nous le verrons à la fin du chapitre sur un cas particulier, celui d'un gaz de sphères dures de Bose Einstein.

Pour le moment, limitons-nous à un gaz d'électrons. Le premier problème est d'établir la structure des états Φ_n qui constituent la base de notre représentation, et qui, rappelons-le, sont les états propres de H_0 . A cette fin, nous utiliserons un argument dû à Gell-Mann (17) et Landau (18) : considérons H_0 comme une fonction de la charge électrique e , $H_0(e)$. Lorsque e varie de 0 à sa valeur réelle, l'interaction de Coulomb s'établit progressivement. L'hamiltonien $H_0(0)$ décrit des particules indépendantes. Ses états propres sont alors des déterminants de Slater, bâtis avec des fonctions d'onde pour un électron que

(17) M. GELL-MANN. — *Phys. Rev.*, 1957, **106**, 369.

(18) L. D. LANDAU. — *J. Exptl. Theoret. Phys. U.S.S.R.*, 1956, **30**, 1058.

Traduction anglaise dans *Sov. Phys.*, 1957, **3**, 920.

nous pouvons caractériser par leur vecteur d'onde K (couvrant tout l'espace réciproque) et leur énergie $E(K)$. L'état de base $\Phi_0(0)$ définit une surface de Fermi S dans l'espace des K , dont l'intérieur est rempli par les électrons. Un état excité Φ_n peut se décrire par l'ensemble des p électrons à l'extérieur de S , de vecteurs d'onde $K_1 \dots K_p$, et de p trous à l'intérieur de S , de vecteurs d'onde $K'_1 \dots K'_p$. L'énergie E_n est alors donnée par :

$$E_n - E_0 = \sum_{i=1}^p E(K_i) - E(K'_i). \quad (34)$$

Lorsque dans un calcul pratique, on fait l'hypothèse d'un spectre du type « particules indépendantes », on s'intéresse surtout à la propriété suivante : états excités caractérisés par p électrons et p trous dans l'espace des K , avec une énergie additive, comme dans (34). Il reste maintenant à voir dans quelle mesure l'établissement de l'interaction de Coulomb conserve cette structure.

Supposons que nous soyons capables de traiter l'interaction de Coulomb par un traitement de perturbation, et que nous sachions sommer la série correspondante. Chaque état $\Phi_n(0)$ donne alors naissance à un état $\Phi_n(e)$, que nous pouvons caractériser par les mêmes paramètres que $\Phi_n(0)$, c'est-à-dire par l'ensemble $K_1 \dots K_p, K'_1 \dots K'_p$. Ces paramètres n'ont maintenant plus la signification physique d'un vecteur d'onde, mais cela n'a pas d'importance (Remarquons qu'avec cette correspondance univoque tous les états liés du système perturbé, du type exciton, nous échappent). Soit $E(K_1 \dots K_p, K'_1 \dots K'_p)$ l'énergie de l'état correspondant. Supposons le nombre p d'électrons excités beaucoup plus petit que N , et faisons de plus l'hypothèse que les porteurs excités ne sont pas soumis à des corrélations entre eux : l'énergie nécessaire pour créer un trou ou un électron est alors indépendante de la présence des autres porteurs excités. L'énergie $E(K_1 \dots K_p, K'_1 \dots K'_p)$ peut donc s'écrire sous la forme (34). Cette conclusion n'est plus vraie si la proportion d'électrons excités devient appréciable, ou si ces derniers forment des configurations corrélées, telles que les états liés (excitons), ou collectifs (plasmons). Dans le cas présent, il n'y a pas de plasmons, puisque nous avons exclu de H_0 la partie dangereuse de H_{coul} , pour $k < k_c$. Quant aux excitons, s'ils existent, ils doivent être étudiés séparément. Dans ces conditions les excitations élémentaires de H_0 sont analogues à celle d'un gaz de « quasi-électrons » indépendants. Dans beaucoup de problèmes de physique des solides, les seuls états excités auxquels on s'intéresse sont ceux d'énergie de l'ordre de kT . Du fait que $kT \ll E_0$, un très petit nombre d'électrons sont alors susceptibles d'être excités : la notion de quasi-électron est automatiquement valable. Dans le cas d'excitations à des énergies $\sim E_0$,

il ne faut pas oublier que nos conclusions sont limitées au cas d'une faible densité de porteurs excités.

En fait, le chapitre II nous apprend que l'hamiltonien réel des électrons est composé de H_0 , et d'une interaction écrantée à longue distance, que, suivant Bohm et Pines, nous baptiserons H_{rp} . Les fonctions d'ondes sont en outre sujettes aux conditions supplémentaires (26). Le problème est de trouver comment les états propres de H se comparent avec ceux de H_0 . Mathématiquement, la question est irrésolue et nous nous limiterons à une discussion qualitative. Tout d'abord, reprenons le cas des électrons libres à forte densité discuté dans le chapitre premier. D'après Brueckner et Gell-Mann, le continuum d'excitations du type « particule libre » n'était absolument pas affecté par l'interaction de Coulomb. Sur les N excitations possibles de moment k , une seulement était déplacée pour donner naissance au plasmon collectif. Dans notre formalisme, cela signifie que l'effet de H_{rp} et des conditions subsidiaires est négligeable.

Voyons maintenant quelles sont les justifications physiques que nous pouvons apporter à ce résultat. Tout d'abord, l'effet de H_{rp} dans l'hamiltonien est complémentaire de celui des conditions subsidiaires sur la fonction d'onde : c'est en effet grâce aux corrélations dues à H_{rp} que ces dernières peuvent être satisfaites. Nous pouvons donc discuter indifféremment l'un ou l'autre des effets, par exemple celui des conditions sur Ψ . Elles interdisent à Ψ toute configuration du type plasmon, ces dernières étant prises en ligne de compte une fois pour toutes sous forme de variables collectives. Ferrell (19) a montré qu'un plasmon faisait intervenir un grand nombre n_k d'électrons pour les faibles valeurs de k , et que n_k tendait vers 1 lorsque k s'approchait de k_c . Cela signifie donc que les configurations interdites par les conditions subsidiaires contiennent un grand nombre d'électrons excités lorsque k est petit. Il est donc vraisemblable que la réduction du nombre de degrés de liberté provoquée par ces conditions n'affecte pas les états excités concernant seulement un petit nombre d'électrons. Pour les moments k faibles, le spectre d'excitation individuelle de H a donc la même structure que celui de H_0 c'est-à-dire peut-être décrit au moyen de quasi-électrons indépendants. Lorsque $k \sim k_c$, le raisonnement précédent n'est plus valable, car les plasmons ne concernent plus que quelques électrons à la fois. Mais dans cette région, c'est la validité de tout le traitement qui est douteuse. Pour bien faire, il faudrait se débarrasser de cette coupure brutale à k_c , en d'autres termes résoudre le problème complètement.

Dans le cas d'un gaz de bosons, la situation est entièrement différente. En effet, le système sans interaction possède seulement une

(19) R. FERRELL. — *Phys. Rev.*, 1957, 407.

excitation de vecteur d'onde k , et non plus N . Si nous retirons cette excitation pour en faire une oscillation collective, il ne doit plus rien rester. C'est effectivement ce qui se passe : il n'y a pas d'excitation du type individuel aux faibles énergies. Pour illustrer ce phénomène, prenons le cas particulier d'un gaz de sphères dures de Bose Einstein aux faibles densités. Ce problème a été étudié il y a longtemps par Bogoliubov (20), et plus récemment par Huang, Lee et Yang (21). Il est commode d'utiliser le formalisme de la deuxième quantification et de définir par C_k^* et C_k les opérateurs création et destruction d'une onde plane de vecteur d'onde k . Dans ce formalisme, la fluctuation de densité ρ_k est donnée par :

$$\rho_k = \sum_K C_K^* C_{K-k} \quad (35)$$

et l'hamiltonien du système peut s'écrire :

$$H = \sum_k \frac{\hbar^2 k^2}{2m} C_k^* C_k + \sum_k \frac{V_k^2}{2} \rho_k \rho_{-k}. \quad (36)$$

V_k est une constante de couplage déterminée par Huang et al. en remplaçant l'interaction de sphères dures par un pseudo-potentiel, à la manière de Fermi.

Huang et al. ont montré que dans la limite des faibles densités, la proportion de particules excitées était très faible. Dans ces conditions, il suffit de retenir dans tous les opérateurs les termes d'ordre maximum en C_0 ou C_0^* . Par exemple, on peut prendre :

$$\rho_k = C_k^* C_0 + C_0^* C_{-k}. \quad (37)$$

Les excitations de vecteurs d'onde différents deviennent alors complètement indépendantes, puisqu'il faut toujours repasser par l'état de base pour aller d'un état k à un état $k' \neq k$. En particulier, cela nous autorise à négliger l'effet de l'interaction à courte distance sur les oscillations collectives. H_0 se réduit alors à la simple énergie cinétique. Dans le cadre de cette approximation tous les opérateurs peuvent s'exprimer en fonction des ρ_k et des δ_k définis par :

$$\delta_k = C_k^* C_0 - C_0^* C_{-k}. \quad (38)$$

On vérifie aisément l'identité suivante :

$$\delta_k \delta_{-k} = \rho_k \rho_{-k} - 2N(C_k^* C_k + C_{-k}^* C_{-k} + 1). \quad (39)$$

Nous pouvons maintenant appliquer directement les résultats du

(20) N. N. BOGOLIUBOV. — *J. Phys. U.S.S.R.*, 1947, **11**, 23.

(21) T. D. LEE, K. HUANG et C. N. YANG. — *Phys. Rev.*, 1957, **106**, 1135.

chapitre II. Il n'y a qu'une seule force d'oscillateur $f_{0n}(k)$, égale à 1, correspondant à $\omega_{n0} = \frac{\hbar k^2}{2m}$. L'équation de dispersion s'écrit alors trivialement :

$$\omega^2 = \omega_0^2 + \frac{\hbar^2 k^4}{4m^2} \quad (40)$$

où $\omega_0^2 = \frac{Nk^2}{m} V_k^2$ joue le rôle du ω_p^2 du gaz d'électrons. On vérifie facilement que $\Lambda^2 = \frac{\omega^2}{\omega_0^2}$, et que les opérateurs définis dans (20) sont donnés par :

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho_{k'}^0 = \frac{\omega^2}{\omega_0^2} \rho_{k'} \\ \rho_{k'}^1 = \frac{\hbar k^2 \omega}{2m\omega_0^2} \delta_{k'} \\ \rho_{k'}^2 = \frac{\hbar^2 k^4}{4m^2 \omega_0^2} \rho_{k'} \end{array} \right.$$

Dans leur état final, les conditions supplémentaires sont simplement $\rho_k \Psi = 0$. D'autre part, l'hamiltonien des particules individuelles (25) devient simplement :

$$H = \sum_{k'} \left\{ \frac{\hbar^2 k^2}{2m} C_k^* C_k + \frac{\hbar^4 k^6}{32m^3 \omega_0^2 N} \rho_k \rho_{-k} + \frac{\hbar^2 k^2}{8mN} \delta_k \delta_{-k} \right\} \quad (41)$$

En utilisant l'identité (39), nous pouvons combiner le premier et le troisième terme de la parenthèse de (41), obtenant ainsi :

$$H = \sum_{k'} \left\{ \frac{\hbar^2 k^2}{8mN} \frac{\omega^2}{\omega_0^2} \rho_k \rho_{-k} - \frac{\hbar^2 k^2}{4m} \right\} \quad (42)$$

Du fait des conditions $\rho_k \Psi = 0$, (42) se réduit essentiellement à :

$$H = \sum_{k'} \left(-\frac{\hbar^2 k^2}{4m} \right).$$

Les particules individuelles fournissent une contribution constante à l'énergie du gaz, mais ne sont susceptibles d'aucun état excité. La dynamique du système a été *entièrement* redécrite au moyen des variables collectives.

Il est intéressant de discuter un peu plus en détail l'équation de dispersion (40). Pour un gaz de sphères dures, V_k est une constante indépendante de k . On voit alors que pour k suffisamment petit, $\omega^2 \sim \omega_0^2$, est proportionnel à k^2 . Les excitations collectives se propagent alors à une vitesse constante, et ne sont autres que les phonons du gaz. Au contraire lorsque k devient grand, $\omega^2 \sim \frac{\hbar^2 k^4}{4m^2}$: l'effet de l'interaction

devient négligeable, et l'on retrouve les excitations élémentaires d'un gaz de particules indépendantes. Le passage collectif $\rightarrow$ individuel, caractéristique d'un gaz de fermions, est ici remplacé par cette évolution phonons $\rightarrow$ excitations électroniques. Ces résultats sont identiques à ceux de Huang Lee et Yang. En particulier, si l'on collecte toutes les contributions à l'énergie de base E_0 , on retrouve exactement leur résultat.

Ces considérations sont à la base de l'explication de la superfluidité proposée par Bogoliubov. Le potentiel d'interaction entre deux atomes d'hélium peut être assimilé à une interaction de sphères dures. Dans ce cas, on néglige la faible attraction à longue distance, qui, probablement, n'a pas d'effet appréciable sur le comportement qualitatif du système. En pratique, la densité de l'hélium liquide n'est pas faible, au sens où nous l'avons supposé dans l'étude précédente. Cependant, il est certain que la structure qualitative du spectre ne sera pas modifiée par les termes d'ordre supérieur que nous avons négligés. Aux grandes longueurs d'onde, l'approximation de la phase aléatoire reste excellente, et nous trouverons toujours des excitations du type phonon ; la courbe $E(k)$ a donc une pente finie à l'origine, ce qui, comme l'a montré Bogoliubov, suffit à expliquer la superfluidité.

Pour conclure ce chapitre, nous avons de bonnes raisons de croire que la présence d'oscillations collectives ne modifie pas le continuum d'excitations individuelles dans le cas d'un gaz de fermions. Pour un gaz de bosons au contraire, les propriétés du gaz sont déjà collectives en l'absence de toute interaction par suite de la dégénérescence statistique. Si l'on écarte explicitement le mode collectif, il ne reste donc plus rien.

CHAPITRE IV

Autres types d'excitations élémentaires.

Jusqu'à présent, notre étude a été très générale, et nous n'avons pas eu à spécifier la nature des états propres Φ_n de H_0 . Dans ce chapitre, nous nous intéressons à un autre genre d'excitations élémentaires, dans lesquelles un petit nombre de porteurs minoritaires forment des configurations fortement corrélées, soit sous forme d'états liés (excitons), soit sous forme d'oscillations collectives du type plasmon. La présence d'un tel type d'excitations est essentiellement un cas d'espèce ; il est donc nécessaire de donner d'abord quelques détails sur la structure des états propres de H_0 . Nous supposons pour simplifier que nous avons traité la partie à courte distance de l'interaction

de Coulomb par une méthode de Hartree Fock. Les Φ_n sont alors des déterminants de Slater, dont les éléments φ_{kv} dépendent d'un vecteur d'onde k situé dans la première zone de Brillouin, et d'un indice de bande v . Un élément de matrice non nul de ρ_k correspondra à la transition d'un électron du niveau K, v au niveau $K + k, v'$: d'où deux types de transitions, intrabandes ou interbandes.

Il est intéressant de voir ce qu'il advient des $f_{0n}(k)$ et ω_{no} dans la limite des faibles k . Pour une transition interbande, ω_{no} tend vers une limite finie $\omega_{vv'}(K)$, tandis, que $f_{0n}(k)$ est donné par l'expression suivante :

$$f_{vv'}(K) = \frac{2}{mk^2} \frac{|\langle \varphi_{kv} | \mathbf{k} \cdot \mathbf{p} | \varphi_{K'v'} \rangle|^2}{\hbar \omega_{vv'}(K)}. \quad (43)$$

Cette quantité est aussi finie. Donc, même pour k très faible, les transitions interbandes donnent une contribution finie à la quantité $(\omega^2 - \omega_p^2)$, qui, rappelons-le, est donnée par :

$$\omega^2 - \omega_p^2 = \frac{1}{N} \sum_n f_{0n}(k) \frac{\omega_{no}^2 \omega_p^2}{\omega^2 - \omega_{no}^2}. \quad (44)$$

Pour une transition intrabande, au contraire, ω_{no} est proportionnel à k lorsque k tend vers 0. La force d'oscillateur correspondante $f_{vv}(k)$ peut alors s'exprimer sous la forme :

$$f_{vv}(k) = \frac{m}{k^2} \sum_{\alpha\beta} k_{\alpha} k_{\beta} \left(\frac{1}{m^*} \right)_{\alpha\beta} \quad (45)$$

où $\left(\frac{1}{m^*} \right)_{\alpha\beta}$ est le tenseur de masse effective au point K de la bande v . Lorsque $k \rightarrow 0$, la contribution de ces transitions à (44) est négligeable. Nous avons vu en outre que l'effet d'écran se traduisait par une réduction des éléments de matrice de l'interaction par un facteur $\sim \frac{\omega_{no}^2}{\omega^2}$.

Pour les transitions interbandes, ce facteur reste fini lorsque $k \rightarrow 0$: l'effet d'écran est équivalent à l'introduction d'une constante diélectrique. Pour les transitions intrabandes, le facteur de réduction est proportionnel à k^2 , comme ce serait le cas pour une interaction du type $\frac{1}{r} e^{-\alpha r}$.

Notre but est d'étudier les configurations corrélées d'un ensemble de porteurs minoritaires. A cette fin, il convient d'abord d'isoler ces porteurs du champ de Coulomb de tous les autres. Ceci est possible au moyen d'une transformation canonique qui remplace les porteurs minoritaires « nus » par des porteurs « habillés », transportant avec eux un nuage de plasmons et d'excitations électroniques virtuels (la méthode est calquée sur les techniques usuelles de l'électrodynamique

quantique). Ces porteurs habillés n'interagissent alors plus avec le reste du gaz électronique. Cependant, ils sont toujours soumis à une interaction entre eux, différente de l'interaction des porteurs nus. Macroscopiquement, cette interaction « effective » tient simplement compte de la polarisabilité du reste du gaz d'électrons. Mathématiquement, ce programme conduit à des calculs longs, qui ont été décrits dans N.P. II. Pour ne pas alourdir l'exposé, nous nous contenterons de résumer les résultats.

Soit $\tilde{\rho}_k$ la fluctuation de densité du groupe de porteurs minoritaires (qui doivent représenter une portion très petite du nombre total d'électrons). Désignons par Φ_ν les différents états possibles de ce groupe de porteurs, considérés comme indépendants, et décrivons les opérateurs tels que $\tilde{\rho}_k$ dans la représentation ayant comme base Φ_ν . Si nous utilisons dans le calcul l'approximation de la phase aléatoire (ce qui équivaut à négliger les fluctuations des porteurs majoritaires), l'interaction effective des porteurs habillés se trouve être donnée par :

$$\sum_{k < k_r} \frac{M_k}{2} \tilde{\rho}_k \tilde{\rho}_k^s \quad (46)$$

où $\tilde{\rho}_k^s$ est une fluctuation de densité écrantée définie par ses éléments de matrice :

$$(\tilde{\rho}_k^s)_{\mu\nu} = \frac{|\varphi_k|_{\mu\nu}}{\varepsilon_1(k, \Omega_{\mu\nu})} \quad (47)$$

($\Omega_{\mu\nu}$ est la fréquence de la transition $\Phi_\mu \rightarrow \Phi_\nu$). $\varepsilon_1(k, \Omega_{\mu\nu})$ est la partie réelle de la constante diélectrique, définie par :

$$\varepsilon_1(k, \Omega) = 1 + \frac{\omega_p^2}{N} \sum_n \frac{f_{0n}(k)}{\omega_{n0}^2 - \Omega^2} \quad (48)$$

Ce résultat (43) a été obtenu en prenant la partie principale de toutes les expressions, et est seulement valable aux fréquences $\Omega_{\mu\nu}$ pour lesquelles la partie imaginaire de ε , $\varepsilon_2(k, \Omega)$, est plus petite que $\varepsilon_1(k, \Omega)$, c'est-à-dire lorsque $\Omega_{\mu\nu} \gg$ ou $\ll \omega_{n0}$. D'autre part, lorsque k devient de l'ordre de k_r , l'approximation de la phase aléatoire n'est plus valable ; et la notion d'interaction écrantée devient douteuse.

Quelles sont maintenant les conditions de validité de ce résultat. Tout d'abord, ε doit avoir un sens, ce qui impose à k et $\Omega_{\mu\nu}$ les limitations mentionnées plus haut. De plus, nous avons négligé l'effet des fluctuations des porteurs majoritaires. (46) peut donc être utilisé sans inquiétude pour calculer l'énergie d'échange ou la diffusion de deux porteurs minoritaires, mais certainement pas pour tenir compte de leurs corrélations. En effet, il est probable que les fluctuations des

porteurs majoritaires seront beaucoup plus efficaces que celles des porteurs minoritaires, beaucoup moins nombreux. Ce problème est étudié en détail dans N.P. II. La conclusion est que, dans un métal, il ne peut pas y avoir de corrélations cohérentes à l'intérieur d'un groupe de porteurs minoritaires, à cause des importantes fluctuations de champ électrique provenant des transitions intrabandes des porteurs majoritaires. Si au contraire, les porteurs majoritaires remplissent complètement une bande, leurs fluctuations de densité deviennent négligeables aux grandes longueurs d'onde et aux faibles fréquences. Dans ces conditions (46), peut être utilisé pour traiter des corrélations entre porteurs minoritaires. Ceci s'applique entre autres aux porteurs libres dans les semiconducteurs et les semimétaux.

Venons-en alors à la possibilité de nouvelles excitations élémentaires. Dans les métaux, il n'y a guère d'espoir, puisque les porteurs minoritaires ne peuvent pas interagir de façon cohérente. Dans les isolants, semiconducteurs et semimétaux, il semble y avoir deux possibilités. Tout d'abord un électron et un trou libres peuvent former un état lié, du type hydrogénéoïde : nous avons alors affaire à un exciton. Lorsque le rayon de l'orbite hydrogénéoïde est large, comme dans Ge ou Si, l'interaction (46) peut être utilisée en toute confiance. Au contraire, lorsque le diamètre de l'exciton est de l'ordre d'une distance interatomique, la notion de constante diélectrique devient assez incertaine, et une méthode plus élaborée est nécessaire ; tel semble être le cas pour les cristaux ioniques. Rappelons que ces conclusions s'appliquent aussi à toutes les sortes d'états liés dans un solide : états liés à une impureté ionisée dans un semiconducteur, positronium, etc. Le cas du positronium est un peu spécial, car le rayon de l'orbite est alors si petit qu'il n'y a pratiquement plus d'effet d'écran ; les fluctuations des électrons environnants sont alors d'importance mineure. Il est donc possible que le positronium existe même dans les métaux.

Outre ces états liés, les porteurs libres peuvent subir une oscillation collective du type plasmon. Ces plasmons « de conduction » peuvent être décrits par la méthode du chapitre II, en remplaçant l'interaction de Coulomb par l'interaction (46). Du fait du très petit nombre de porteurs libres, la fréquence de plasma ω_c va se trouver dans le domaine des radiofréquences, ce qui suggère un certain nombre d'approximations. Tout d'abord, la dispersion de $\epsilon(k, \Omega)$ est négligeable, et nous pouvons utiliser simplement la constante diélectrique statique ϵ . De plus, ω_c sera toujours beaucoup plus petit que l'énergie ω_{no} des transitions interbandes. Dans la relation de dispersion, nous n'avons donc qu'à garder le terme intrabande. Pour k assez petit, ω_{no} est alors négligeable devant ω_c , et la fréquence des plasmons est simplement donnée par :

$$\omega_c^2 = \frac{4\pi N_c e^2}{m^* \epsilon} \quad (49)$$

où N_c est le nombre de porteurs libres, et m^* leur masse effective. Ces plasmons sont l'analogue longitudinal des plasmons de conduction transverses observés en relation avec la résonance cyclotron aux fortes concentrations de porteurs.

Comme pour les porteurs majoritaires, l'existence de plasmons collectifs implique un effet d'écran entre les porteurs minoritaires. L'interaction entre ces derniers se trouve modifiée de la valeur $\frac{e^2}{\epsilon r}$ à la valeur « effective » $\frac{e^2}{\epsilon r} e^{-\alpha r}$, où α est un vecteur d'onde de Debye, donné par :

$$\alpha^2 = \frac{\omega_c^2}{\langle V_c^2 \rangle} . \quad (50)$$

Dans (50), V_c^2 est la vitesse quadratique moyenne des porteurs libres. α est en général très petit, si bien que cet effet d'écran n'est sensible que dans les phénomènes électrostatiques à longue distance, par exemple la diffusion des porteurs par les impuretés ionisées dans un semiconducteur. Lorsque la densité N_c des porteurs augmente, le rayon d'écran $\frac{1}{\alpha}$ diminue. S'il devient plus petit que le rayon d'un exciton, ce dernier disparaît. Les excitons et les plasmons de conduction sont donc des phénomènes complémentaires pour une longueur d'onde donnée. Selon la densité des porteurs libres, le mouvement de ceux-ci est collectif (plasmon), ou individuel et localisé (excitons).

Lorsqu'il existe deux sortes de porteurs libres, tels que les électrons et les trous dans un semiconducteur, on peut envisager une autre espèce d'excitation élémentaire collective dans laquelle une espèce de porteurs est écrantée par l'autre. Autrement dit alors que dans un plasmon de conduction, les densités de charge électrique des deux sortes de porteurs oscillent en phase, dans ce nouveau mode, elles oscilleraient en opposition de phase, conduisant ainsi, à l'effet d'écran. Ce problème est entièrement équivalent à celui des phonons dans un cristal ionique : dans ce cas, les phonons optiques correspondent à une oscillation en phase des deux types de charges ioniques, et sont équivalents aux plasmons de conduction tandis que les phonons acoustiques sont l'équivalent du nouveau mode que nous venons de mentionner. Il est donc naturel de baptiser ces nouvelles excitations élémentaires du nom de « plasmons acoustiques ». La fin de ce chapitre est consacrée à leur étude. Nous nous attacherons à déterminer les conditions dans lesquelles ces excitations ont une réalité physique, et dans ce but, nous calculerons l'amortissement dû aux différents types de particules individuelles. Afin de simplifier le calcul, nous choisissons un cas particulier simple : n particules de masse m et N particules de masse M , toutes de charge e .

Physiquement, les « plasmons acoustiques » ne peuvent exister que si les fluctuations des particules individuelles sont assez rapides pour avoir une influence négligeable. Autrement dit, une espèce de particules (que nous dénoterons par des lettres minuscules), doit être beaucoup plus légère que l'autre (représentée en majuscules). Cela suggère d'utiliser une approximation adiabatique du type Born Oppenheimer, conjointement avec la méthode collective de Bohm et Pines. Nous nous contenterons d'esquisser les calculs correspondants. La discussion détaillée des différentes approximations est une généralisation directe du cas d'un seul plasma discuté par Bohm et Pines. L'hamiltonien du système peut s'écrire :

$$H' = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_j \frac{P_j^2}{2M} + \sum_k \frac{M_k^2}{2} [(r_k + R_k)(r_{-k} + R_{-k})] \quad (51)$$

où r_k et R_k sont les fluctuations de densité des deux sortes de porteurs minoritaires. Comme au chapitre II, nous introduisons un ensemble de variables de champ P_k et Q_k jusqu'à un certain vecteur d'onde de coupure k_c . Nous remplaçons alors (51) par l'hamiltonien modifié suivant :

$$H' = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_j \frac{P_j^2}{2M} + \sum_{k < k_c} [M_k r_k + M_k (1 - x_k) R_k + P_k]^2 + \sum_{k < k_c} M_k^2 [x_k r_k R_{-k} + x_k \left(1 - \frac{x_k}{2}\right) R_k R_{-k}] + \sum_{k > k_c} \frac{M_k^2}{2} [r_k + R_k]^2 \quad (52)$$

qui est équivalent à (51) si nous imposons à la fonction d'onde Ψ l'ensemble de conditions supplémentaires :

$$P_k \Psi = 0. \quad (53)$$

x_k est une quantité que, pour le moment, nous laissons arbitraire.

Au moyen de la transformation canonique engendrée par :

$$S = - \sum_{k < k_c} M_k [r_k + (1 - x_k) R_k] Q_k$$

nous pouvons faire décrire aux variables de champ les plasmons de conduction du type optique. (52) est alors transformé en un hamiltonien compliqué, qui contient, entre autres, des termes d'interaction entre particules et plasmons optiques. A cause de la fréquence relativement élevée de ces derniers, nous pouvons négliger cette interaction (cf. Bohm et Pines). L'hamiltonien devient alors :

$$H' = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_j \frac{P_j^2}{2M} + \sum_{k < k_c} M_k^2 [x_k r_k R_{-k} + x_k \left(1 - \frac{x_k}{2}\right) R_k R_{-k}]. \quad (54)$$

Dans (54), nous avons supprimé l'hamiltonien des plasmons optiques, et l'interaction de Coulomb à courte distance. D'autre part, les conditions (53) sont aussi modifiées par la transformation canonique et contiennent maintenant simultanément des variables de plasmons et de particules. Cependant, nous avons négligé le couplage plasmon-particule dans H' . Par souci de compatibilité, il faut le négliger aussi dans les conditions supplémentaires, c'est-à-dire supprimer le terme de plasmon qui y apparaît. Ces conditions deviennent alors :

$$[r_k + (1 - x_k)R_k]\Psi = 0. \quad (55)$$

(54) décrit un système de particules lourdes interagissant entre elles et avec les particules légères. On pourrait éliminer l'interaction entre particules lourdes et légères maintenant. Cependant, il est plus avantageux de redécrire d'abord les fluctuations R_k en fonction de variables collectives qui décriront les plasmons acoustiques. Nous introduisons donc de nouvelles variables conjuguées Π_k et Ξ_k , jusqu'à vecteur d'onde K_c . Nous remplaçons alors l'hamiltonien (54) par un nouvel hamiltonien :

$$H'' = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_j \frac{p_j^2}{2M} + \sum_{k < K_c} \left\{ M_k x_{k'}^{-1/2} r_{-k} (\Pi_k + M_k x_{k'}^{-1/2} R_k) + \left(1 - \frac{x_k}{2}\right) \Pi_k + M_k x_{k'}^{1/2} R_k \right\}^2 \quad (56)$$

augmenté de nouvelles conditions supplémentaires :

$$\Pi_k \Psi = 0. \quad (57)$$

De plus, nous remplaçons les conditions supplémentaires (55) par les conditions équivalentes :

$$\left\{ r_k + (1 - x_k)[R_k + \Pi_k / M_k x_{k'}^{-1/2}] \right\} \Psi = 0. \quad (58)$$

Au moyen de la transformation canonique engendrée par :

$$S' = \sum_{k < K_c} (M_k x_{k'}^{1/2} R_k \Xi_k)$$

nous utiliserons les Π_k et Ξ_k pour décrire les mouvements collectifs des particules lourdes. L'hamiltonien (56) devient alors :

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_j \frac{p_j^2}{2M} + \sum_{k < K_c} \left\{ \left(1 - \frac{x_k}{2}\right) \Pi_k \Pi_{-k} + M_k x_{k'}^{-1/2} \Pi_k r_{-k} + 1/2 \Omega_c^2 \Xi_k \Xi_{-k} \right\} + H_{\text{int}} \quad (59)$$

dans lequel $\Omega_c^2 = 4\pi N e^2 x_k / M$, et où H_{int} est un terme d'interaction entre plasmons acoustiques et particules lourdes, donné par :

$$H_{\text{int}} = \sum_{k < k_c} M_k x_k^{\frac{1}{2}} \Xi_k \sum_j e^{-ik \cdot R_j} \frac{i\mathbf{k}}{M} \cdot \left(\mathbf{p}_j - \frac{\hbar \mathbf{k}}{2} \right).$$

H_{int} est l'équivalent direct de l'interaction plasmon-électron étudiée par Bohm et Pines. Pour obtenir (59), nous avons négligé les termes à phase aléatoire. En outre, les conditions supplémentaires (58) deviennent :

$$\left(\mathbf{r}_k + \frac{(1-x_k)}{M_k x_k^{\frac{1}{2}}} \Pi_k \right) \Psi = 0. \quad (60)$$

Il reste maintenant à éliminer l'interaction entre particules légères et plasmons acoustiques. Cette interaction contient des termes résonnants donnant lieu à des transitions réelles, et à un amortissement des plasmons. Nous supposons connue la fréquence exacte de ces derniers, et isolons la partie résonnante de l'interaction. Pour éliminer le reste, nous faisons l'approximation adiabatique, c'est-à-dire que nous négligeons le recul des plasmons acoustiques. La transformation canonique voulue est alors engendrée par :

$$S' = \sum_{k < k_c} M_k x_k^{\frac{1}{2}} \sum_i \frac{e^{-ik \cdot r_i}}{\frac{\mathbf{k}}{m} \cdot \left[\mathbf{p}_i - \frac{\hbar \mathbf{k}}{2} \right]} \Pi_{-k}.$$

Nous nous débarrassons ainsi du terme d'interaction linéaire de (59). En revanche, nous avons de nouveaux termes quadratiques en Π_k , dont nous prenons la moyenne par rapport aux positions des particules légères (ceci n'est autre que l'approximation de la phase aléatoire, et néglige les fluctuations des porteurs légers). (59) devient alors finalement :

$$H'' = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_j \frac{p_j^2}{2M} + \sum_{k < k_c} \left\{ \left(1 - \frac{x_k}{2} - \gamma_k \frac{x_k}{2} \right) \Pi_k \Pi_{-k} + \frac{\Omega_c^2}{2} \Xi_k \Xi_{-k} \right\} + H_{\text{int}} + H_{\text{res}} \quad (61)$$

où H_{res} est la partie résonnante de l'interaction particule légère plasmon, et où γ_k est une constante définie par :

$$\gamma_k = \frac{4\pi e^2}{m} \sum_i \frac{1}{\left(\frac{k \cdot p_i}{m} \right)^2 - \frac{\hbar^2 k^4}{4m^2}}. \quad (62)$$

L'équation (62) montre que γ_k n'est autre que $(\epsilon_k - 1)$, où ϵ_k est la constante diélectrique du gaz de particules légères.

Il est maintenant temps de déterminer x_k . Pour cela, nous nous référons à la compatibilité entre hamiltonien et conditions supplémentaires. Nous avons éliminé l'interaction particule légère plasmon de H. Pour bien faire nous devons l'éliminer aussi de la condition supplémentaire. Autrement dit, la transformation canonique doit faire sauter le terme en Π_k de l'équation (60). Cela conduit sans difficulté à la relation :

$$x_k = \frac{1}{1 + \gamma_k} = \frac{1}{\varepsilon_k}.$$

En reportant cette valeur dans (61), on voit que H'' se réduit à :

$$H'' = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_i \frac{p_i^2}{2M} + \sum_{k < k_c} \frac{1}{2} (\Pi_k \Pi_{-k} + \Omega_c^2 \Xi_k \Xi_{-k}) + H_{\text{int}} + H_{\text{res}}. \quad (63)$$

Les plasmons acoustiques oscillent donc à la fréquence Ω_c . On vérifie aisément que l'approximation adiabatique est valable si :

$$\Omega_c^2 \ll k^2 \bar{v}^2 \quad (64)$$

où $\bar{v}^2$ est la vitesse quadratique moyenne des particules légères. Autrement, ces dernières doivent aller beaucoup plus vite que la vitesse de phase des plasmons acoustiques, afin d'assurer un écran efficace et uniforme. Le calcul de γ_k ne présente pas de difficultés. Si le gaz léger est dégénéré, on trouve :

$$\gamma_k = \frac{12 \pi n e^2}{m k^2 v_0^2}$$

où v_0 est la vitesse de Fermi du gaz, tandis que pour une distribution maxwellienne de température t , on a :

$$\gamma_k = \frac{4 n e^2}{k^2 K t}.$$

Pour les faibles valeurs de k , $\gamma_k \gg 1$, de telle sorte que Ω_c est approximativement donné par :

$$\Omega_c^2 = \begin{cases} k^2 v_0^2 \left(\frac{mN}{3Mn} \right) & \text{gaz léger dégénéré} \\ k^2 \left(\frac{KtN}{Mn} \right) & \text{gaz léger maxwellien} \end{cases} \quad (65)$$

Dans les deux cas, les plasmons acoustiques se propagent à une vitesse constante, $s = \Omega_c/k$, comme pour des ondes sonores.

Les plasmons acoustiques n'auront de réalité physique que s'ils ont une durée de vie raisonnable. Cette dernière dépend en premier lieu des collisions entre plasmons et particules légères, provenant de H_{res} . La durée de vie τ_1 correspondante peut s'évaluer par un traitement de perturbation habituel, et l'on trouve :

$$\Omega_c \tau_1 \sim \left(\frac{n}{N} \frac{M}{m} \right)^{1/2} \quad (66)$$

(l'expression exacte contient en outre un facteur numérique très voisin de 1, qui dépend du degré de dégénérescence du gaz léger). D'autre part, les plasmons acoustiques peuvent être amortis par collision avec les particules lourdes, provenant de H_{int} . La durée de vie τ_2 correspondante peut être calculée exactement. En fait, on voit directement que $\Omega_c \tau_2$ n'est grand que si :

$$k^2 \bar{V}^2 \ll \Omega_c^2 \quad (67)$$

où $\bar{V}^2$ est la vitesse quadratique moyenne des particules lourdes. Lorsque (67) est vérifié, H_{int} est complètement négligeable, tant pour l'amortissement que pour le déplacement de la fréquence des plasmons Ω_{pl} .

En résumé, les plasmons acoustiques n'existent réellement que si les conditions suivantes sont réalisées :

$$\left\{ \begin{array}{l} \bar{V}^2 \ll S^2 \ll \bar{v}^2 \\ \frac{4\pi N e^2}{M} \ll \frac{4\pi n e^2}{m} \end{array} \right\} \quad (68)$$

Physiquement, la première de ces conditions signifie que les plasmons doivent être assez lents pour sentir seulement le champ moyen des particules légères, mais assez rapides pour n'être sensibles qu'au champ instantané des particules lourdes. La seconde condition (68) s'interprète aisément si nous rappelons que la fréquence des plasmons optiques, ω_c , est donnée par :

$$\omega_c^2 = \frac{4\pi e^2 n}{m} + \frac{4\pi e^2 N}{M}.$$

Donc (68) signifie que les particules légères doivent dominer les propriétés électrostatiques : elles doivent être assez nombreuses et légères pour assurer un écran efficace.

Pour terminer, étudions dans quel cas ces conditions peuvent être réalisées. Tout d'abord, on vérifie facilement que (64) peut toujours s'écrire $\frac{m}{M} \frac{N}{n} \ll 1$, et est donc équivalent à (66). Quant à (67), nous pouvons l'écrire :

$$\frac{M \bar{V}^2}{N} \ll \frac{m \bar{v}^2}{n}. \quad (69)$$

Si les gaz légers et lourds sont tous les deux dégénérés, (69) devient :

$$\frac{m}{M} \left(\frac{n}{N} \right)^{1,3} \ll 1. \quad (70)$$

Les conditions (66) et (70) requièrent dans ce cas une grande différence de masse entre les deux types de porteurs. Une telle situation peut se rencontrer dans un semimétal, comme Bi. On pourrait croire que cette étude s'applique aussi au cas des trous légers et lourds

de Ge lorsqu'ils sont dégénérés. En fait, ce n'est pas vrai, car on a alors $\frac{n}{N} = \left(\frac{m}{M}\right)^{3/2}$, et (66) et (70) ne peuvent être simultanément satisfaites. Passons maintenant au cas d'un gaz léger dégénéré et d'un gaz lourd maxwellien à température T (69) s'écrit alors :

$$\frac{KT}{mv_0^2} \ll \frac{N}{n}$$

qui est toujours vérifié si le gaz léger est suffisamment dégénéré. Dans un autre ordre d'idées, ce cas est précisément celui des plasmons acoustiques d'ions et d'électrons dans un métal liquide, c'est-à-dire des phonons. Finalement, considérons le cas de deux gaz maxwelliens de températures respectives t et T . (69) devient :

$$\frac{t}{T} \gg \frac{n}{N}. \quad (71)$$

Il y a donc peu d'espoir d'observer des plasmons acoustiques si les deux gaz sont en équilibre thermique comme, par exemple, les électrons et les trous thermiques d'un semiconducteur intrinsèque. Si par contre, $t \gg T$, les plasmons acoustiques ont toutes chances d'exister. Une telle situation peut se produire par injection de porteurs dans un semiconducteur, ou dans une décharge électrique gazeuse à haute intensité. Pour conclure, ces plasmons acoustiques sont des excitations un peu bizarres, mais on peut espérer les observer un jour dans des conditions favorables.

CHAPITRE VI

Observation expérimentale des plasmons.

Revenons maintenant aux plasmons de « valence » discutés au chapitre II. Dans ce qui suit, nous exposons différentes méthodes pour les observer expérimentalement, et nous comparons les résultats actuels avec notre théorie. Nous avons vu que $\hbar\omega$ était de l'ordre de grandeur de $\hbar\omega_p$. Pour la plupart des solides $\hbar\omega_p$ varie entre 5 et 25 eV. C'est une énergie importante, comparée aux énergies thermiques usuelles de quelques centièmes d'eV. Pour exciter des plasmons, il faut donc un agent qui ait lui-même une grande énergie, par exemple un électron ou un photon. Nous considérerons d'abord l'excitation de plasmons par les électrons.

L'arrangement expérimental habituel est le suivant : sur un film métallique de quelques centaines d'angströms d'épaisseur, on envoie un pinceau d'électrons monocinétiques, d'énergie voisine de 10 keV. On mesure alors la perte d'énergie des électrons qui ont traversé le film. On obtient ainsi un spectre des pertes d'énergie caractéristique du solide considéré. Dans la figure 1, nous donnons les résultats obtenus pour Al et Cu. Pour Al, nous notons l'existence de raies équidistantes qui corres-

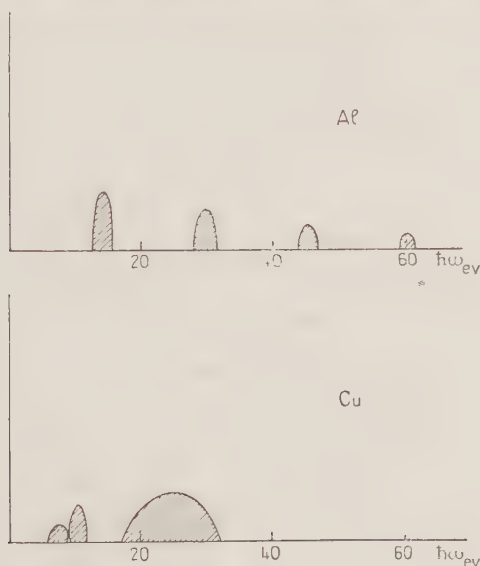


Fig. 1 — Les pertes d'énergie caractéristiques de Al et Cu.

En abscisses l'énergie perdue, et en ordonnées l'intensité recueillie (Tiré de Pines (22)). Ces diagrammes schématiques ne représentent que les raies observées et négligent le fond continu.

pondent à l'absorption d'un ou de plusieurs plasmons. Les lignes sont étroites et bien définies, et l'interprétation ne pose pas de difficultés. Pour Cu, au contraire, le spectre est compliqué. Nous y remarquons une ligne intense large, que nous pouvons attribuer aux plasmons. L'élargissement de la ligne est alors dû aux transitions individuelles résonnant avec les plasmons. Le reste de la structure est dû à ces mêmes transitions individuelles, probablement du type interbande. Nous discutons ce point en détail plus loin, en relation avec ce que nous savons des bandes d'énergie de Cu.

Il est facile de formuler mathématiquement le problème du ralentissement d'une particule chargée. Soient R_0 et P_0 sa position et son

moment. L'hamiltonien du système (6) doit être maintenant remplacé par :

$$H = H_0 + \frac{P_0^2}{2m} + \sum_{k < k_c} \left\{ \frac{M_k^2}{2} (\rho_k + e^{-ik \cdot R_0})(\rho_{-k} + e^{ik \cdot R_0}) - \frac{M_k^2}{2} \right\} + \sum_{k > k_c} M_k^2 \rho_k e^{ik \cdot R_0} \quad (72)$$

Nous introduisons les plasmons comme au chapitre II, remplaçant l'hamiltonien (21) par la forme corrigée :

$$H_{\text{ext}} = H_0 + \frac{P_0^2}{2m} + \sum_{k < k_c} \left\{ \frac{1}{2} M_k \rho_k + M_k e^{-ik \cdot R_0} + \Lambda P_k^2 - \frac{M_k^2}{2} \right\} + \sum_{k > k_c} M_k^2 \rho_k e^{ik \cdot R_0} \quad (73)$$

Ensuite, nous effectuons les mêmes transformations canoniques qu'au chapitre II, afin d'isoler des plasmons indépendants. H_{ext} devient alors :

$$H_{\text{ext}} = H_0 + H_{rp} + \sum_{k < k_c} \left\{ \frac{1}{2} (P_k P_{-k} + \omega^2 Q_k Q_{-k}) + \frac{P_0^2}{2M} + \sum_{k < k_c} \left\{ \frac{M_k P_k}{\Lambda} e^{ik \cdot R_0} + M_k^2 \rho_k^2 e^{ik \cdot R_0} \right\} + \sum_{k > k_c} M_k^2 \rho_k e^{ik \cdot R_0} \right\} \quad (74)$$

Dans (74), nous voyons que la particule incidente interagit avec les plasmons, et avec les électrons au travers d'une interaction de Coulomb écrantée (Cette dernière donne naissance au fond continu du spectre).

Nous pouvons utiliser une technique de perturbation pour calculer la probabilité d'excitation des plasmons, puisque ces derniers sont indépendants. La probabilité d'exciter un plasmon de $|k|$ fixé et de direction quelconque est donnée par :

$$\left\{ \begin{array}{ll} W_k = \frac{m\omega e^2}{\Lambda^2 \hbar^2} \frac{dk}{k} & \text{si } k > \frac{m\omega}{P_0} \\ W_k = 0 & \text{si } k < \frac{m\omega}{P_0} \end{array} \right\} \quad (75)$$

Si nous supposons ω indépendant de k , le transfert d'énergie aux plasmons par unité de temps est simplement :

$$\left(\frac{dE}{dt} \right)_{\text{pl}} = \frac{m\omega^2 e^2}{P_0} \text{Log} \left(\frac{k_c P_0}{m\omega} \right)$$

(supposant $\Lambda = 1$).

Remarquons que la probabilité W_k décroît comme $1/k$ lorsque k augmente. Les plasmons de grande longueur d'onde sont les plus visibles.

Dans un grand nombre de solides, la plupart des transitions individuelles sont telles que presque toutes les forces d'oscillateur correspondent à des transitions telles que $\omega_{no} \ll \omega$. Dans ce cas, $\omega \neq \omega_p$, et la ligne est fine. L'énergie cédée directement aux particules individuelles est alors très faible. Comme elle est de plus répartie sur une bande de fréquence appréciable, le fond continu du spectre doit être négligeable et les plasmons bien évidents. C'est ce qui se produit pour Al, Be et pour les métaux alcalins. Pour ces derniers, nous pouvons comparer les valeurs ω_{exp} ainsi obtenues avec les valeurs optiques (fréquence à laquelle $\varepsilon(\omega) = 0$, séparant le domaine de transmission du domaine de réflexion). Ces valeurs sont données dans le tableau I, où nous ajoutons la valeur théorique ω_{th} , corrigée pour la polarisation des couches internes (ces valeurs sont empruntées à Pines (22)).

TABLEAU I

	Li	Na	K
$\hbar\omega_{exp}$ (eV)	9,5	5,4	3,8
$\hbar\omega_{opt}$ (eV)	8,02	5,91	3,94
$\hbar\omega_{th}$ (eV)	8,0	5,7	3,9

Les résultats sont satisfaisants, compte tenu des grosses difficultés expérimentales provoquées par l'étude des pertes caractéristiques de métaux très oxydables.

Dans les métaux de transition, la situation n'est pas aussi simple. Considérons par exemple la série allant de Ti à Zn. Au fur et à mesure que le nombre atomique augmente, la couche d devient de plus en plus liée. Les transitions interbandes $d - s$ ont donc une énergie ω_{no} qui croît progressivement. Soit $\overline{\omega_{no}}$ la valeur moyenne de ω_{no} pour ce type de transition. La relation de dispersion montre que lorsque $\overline{\omega_{no}} < \omega_p$, la fréquence exacte ω est $> \omega_p$, alors que si $\overline{\omega_{no}} > \omega_p$, on a $\omega < \omega_p$. Dans la région intermédiaire, $\overline{\omega_{no}} \sim \omega_p$ et $\omega \sim \omega_p$. Le fait que $\omega = \omega_p$ est alors purement accidentel, dû à une compensation entre transitions à haute et faible énergie. Le tableau II donne les valeurs de ω_{exp} et ω_p pour la série en question (pour V, il n'y a pas encore de mesure expérimentale de ω_{exp}).

Nous voyons que la variation du rapport $\frac{\omega_{exp}}{\omega_p}$ confirme les prédictions théoriques. L'accord fortuit entre ω et ω_p se produit pour Cr. Comme ce cas correspond à $\overline{\omega_{no}} \sim \omega_p$, la largeur de la ligne du plasmon devrait

TABLEAU II

	Ti	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
$\hbar\omega_p$	17	24	28	31	34	35	36	32
$\hbar\omega_{\text{exp}}$	22	24	22	21	21	23	20	23

être maximum. C'est bien ce qui semble être observé expérimentalement.

Le cas du cuivre et du zinc mérite quelques commentaires. En calculant ω_p , nous avons supposé tous les électrons s et d libres. Cette approximation est évidemment illusoire, car les électrons d sont fortement liés aux noyaux (conduisant à des ω_{no} grands). Nous aurions pu aussi bien considérer les électrons s seuls, ignorant complètement la couche d . Ce traitement n'est pas meilleur, car, pour être liés, les électrons d n'en sont pas moins fortement polarisables, et contribuent de façon appréciable aux plasmons (autrement dit, les ω_{no} sont grands, mais pas assez pour permettre de négliger la couche d). En effet, les fréquences ω_p calculées pour la couche s seule sont respectivement de 11 eV pour Cu et de 13 pour Zn, bien inférieures aux valeurs ω_{exp} . Donc la théorie des plasmons que nous avons édifiée s'applique difficilement aux métaux nobles.

Considérons maintenant une autre série, allant de Ag à Te. Dans le tableau III, nous donnons les valeurs de ω_{sp} et de ω_p , cette dernière calculée pour les électrons s et p seuls.

TABLEAU III

	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te
$\hbar\omega_p$ eV	9	11	11	12	14	15
$\hbar\omega_{sp}$ eV	23	20	12	12	15	18

Le cas de Ag et Cd est analogue à celui de Cu et Zn : les valeurs ω_p sont beaucoup trop petites, car nous avons négligé la polarisation importante de la couche d . Pour In et Sn, la couche d a encore une

polarisabilité appréciable ($\varepsilon \sim 1,3$ pour In et 1,2 pour Sn), et l'excellent accord observé provient probablement d'une compensation entre cet effet et celui des transitions interbandes des électrons p (qui, en début de série, ont tendance à élever ω , comme pour Ti). Pour Sn et Te les électrons p commencent à être appréciablement liés, et ω_{exp} devient plus grand que ω_p . Pour toute cette série, les lignes sont nettement plus larges que pour Al ce qui confirme l'effet appréciable des transitions interbandes.

Nous sommes obligés de nous limiter à cette comparaison qualitative entre expérience et théorie, car nous n'avons que des idées très vagues sur les bandes d'énergie des métaux correspondants. L'accord est satisfaisant, et confirme l'existence de plasmons. Il est important de remarquer qu'il est impossible d'expliquer les pertes d'énergies discrètes par des transitions interbandes d'électrons individuels : ces dernières, en effet, ne peuvent donner que des raies larges, de la même largeur que les bandes considérées, et ne peuvent expliquer que les maxima secondaires des spectres, assez aplatis. Cette discussion des pertes caractéristiques n'est donnée que comme exemple de l'observation expérimentale de plasmons, et ne prétend pas être complète. Pour une revue détaillée de la question, voir Pines (22).

Considérons maintenant les possibilités d'exciter un plasmon au moyen d'un photon. L'excitation directe n'est pas possible, car un mode transverse ne saurait se transformer en un mode longitudinal (à moins de considérer des films d'épaisseur beaucoup plus petite que la longueur d'onde). Par contre, Ferrell (23) a mentionné la possibilité d'émission de plasmon dans les processus d'émission ou d'absorption X dans les solides. Son calcul contient des erreurs, et nous le reprenons ici sous une forme plus détaillée. Dans le phénomène d'émission par exemple, on crée un trou positif fixé et localisé, et une charge électronique négative, répartie dans tout le solide. On obtient ainsi un déséquilibre électrostatique : il est donc possible que le phénomène s'accompagne de l'émission d'un plasmon : ceci n'est autre qu'un effet Auger collectif. Les calculs sont équivalents pour l'émission et l'absorption ; nous nous limiterons donc à l'un des deux phénomènes, par exemple l'émission.

Tout d'abord, considérons un cas idéalisé qui aide à comprendre le phénomène : celui où l'on crée deux charges $+e$ et $-e$, localisées aux points x_1 et x_2 . Soient a_1^+ , a_1 , a_2^+ , a_2 , les opérateurs création et destruction de ces deux charges. Le terme d'interaction qui produit leur création est de la forme $V a_1^+ a_2^+$. D'autre part, l'hamiltonien du

(22) D. PINES. — *Rev. Mod. Phys.*, 1956, **28**, 184.

(23) R. FERRELL. — *Rev. Mod. Phys.*, 1956, **28**, 308.

système doit être complété par l'addition de l'interaction de Coulomb entre ces charges et les électrons. H est donc donné par :

$$H = H_0 + \sum_{k < k_c} \frac{M_k}{2} |\rho_k + e^{-ik \cdot x_1} a_1^\dagger - e^{-ik \cdot x_2} a_2^\dagger|^2 + V a_1^\dagger a_2^\dagger \quad (76)$$

où nous avons négligé l'interaction à courte distance entre les charges fixées et les électrons. Comme au chapitre II, nous introduisons des variables collectives. P_k et Q_k , et effectuons les transformations canoniques nécessaires pour isoler des plasmons indépendants. Cela introduit une interaction directe entre charges fixes et plasmons, identique à celle entre particule incidente et plasmons étudiée au début de ce chapitre, et donnée par :

$$\sum_{k < k_c} M_k P_k (e^{-ik \cdot x_1} a_1^\dagger - e^{-ik \cdot x_2} a_2^\dagger). \quad (77)$$

Il est facile d'éliminer l'interaction (77) par une transformation canonique engendrée par :

$$S = - \sum_{k < k_c} M_k Q_k (e^{-ik \cdot x_1} a_1^\dagger - e^{-ik \cdot x_2} a_2^\dagger).$$

Cette transformation agit à son tour sur le dernier terme de (76), et fournit un nouveau terme, donné par :

$$-i/\hbar V \sum_{k < k_c} M_k Q_k a_1^\dagger a_2^\dagger (e^{-ik \cdot x_1} - e^{-ik \cdot x_2}). \quad (78)$$

Le terme (78) correspond à la création des deux charges fixes accompagnée de l'émission d'un plasmon. Le dernier facteur de (78) montre que seuls sont émis les plasmons de longueur d'onde k^{-1} plus petite ou égale à $|x_1 - x_2|$. Physiquement, il est évident qu'on ne saurait émettre de plasmon de longueur d'onde supérieure à l'extension spatiale du déséquilibre électrostatique.

Passons maintenant au cas réel où on crée un ion et un électron. Soient C_{kv}^+ et C_{kv} , a^+ et a les opérateurs création et destruction de l'électron de valence et de l'ion. Supposons en outre que l'ion est situé à l'origine des coordonnées, $x = 0$. L'hamiltonien peut alors s'écrire :

$$H = H_0 + \sum_{k < k_c} \frac{M_k}{2} |\rho_k - a^\dagger a|^2 + \sum_{kv} V_{kv} a^\dagger C_{kv}^+. \quad (79)$$

Comme au paragraphe précédent, nous isolons des plasmons indépendants, et éliminons l'interaction entre l'ion et les plasmons au moyen d'une série de transformations canoniques. Celles-ci réagissent sur le

dernier terme, et fournissent de nouveaux termes de couplage. Si nous nous limitons à la partie linéaire en P_k et Q_k , nous obtenons :

$$-\frac{i}{\hbar} \left[\sum_{K\nu} V_{K\nu} C_{K\nu}^+ a^+, \sum_{k < k_c} \left\{ M_k \varphi_k^0 Q_k - M_k a^+ a Q_k - i \frac{M_k}{\omega} \varphi_k^1 P_k \right\} \right].$$

Cette expression est assez compliquée. Pour simplifier, considérons le cas d'électrons libres, et négligeons les corrections d'ordre kV_0/ω (c'est-à-dire négligeons φ_k^1 et remplaçons φ_k^0 par φ_k). Les nouveaux termes de couplage deviennent alors :

$$-\sum_{k < k_c} \sum_K \frac{i}{\hbar} M_k V_K Q_k a^+ (C_K^+ - C_{K+k}^+). \quad (80)$$

Le terme d'interaction (80) décrit l'effet Auger collectif.

Pour pousser plus loin la discussion, il faut connaître les V_K . Une approximation simple consiste à supposer V_K indépendant de K : en effet l'élément de matrice dépend surtout de la structure interne de la fonction d'onde, et assez peu de la variation de sa phase hors des couches internes. L'interaction (80) devient alors nulle. Pour expliquer ce résultat, reprenons l'interaction originale $\sum_k V_K C_K^+ a^+$. La fonction d'onde de l'électron créé par ce potentiel est de la forme :

$$\delta\Psi = \sum_{K > K_0} V_K e^{-iK \cdot x}.$$

Si V_K est constant, $\delta\Psi$ est entièrement localisé au voisinage de $X = 0$; il n'y a pas de déséquilibre électrostatique à longue distance, donc pas d'émission de plasmon. L'effet Auger collectif provient donc, soit d'une variation de V_K avec K , soit des termes correctifs que nous avons négligés pour arriver à (80). Dans les deux cas, ce sera un effet faible.

Il semble cependant qu'il y ait quelque évidence de cet effet dans les résultats expérimentaux disponibles actuellement. Dans le cas de l'émission X , on devrait observer un satellite de la discontinuité principale, à une énergie $\hbar\omega$ plus petite que cette dernière. Skinner (24) signale un tel satellite pour Mg, d'intensité très faible. Pour Al, on observe un satellite à $2\hbar\omega$. Peut-être peut-on l'expliquer par l'émission de deux plasmons, quoiqu'on voit mal pourquoi la raie correspondant à un plasmon est absente. Dans le cas de l'absorption X , on devrait observer, surimposée sur le spectre principal, une répétition de ce dernier décalée de $\hbar\omega$ vers les énergies croissantes, et d'intensité fortement réduite. Il est difficile de détecter cet effet, car il est noyé dans les structures de Kronig dues à la périodicité du réseau. On peut cepen-

dant peut-être expliquer ainsi certaines similarités observées entre les spectres d'absorption X et les spectres de pertes caractéristiques d'électrons rapides. De toute façon, l'effet à l'émission est beaucoup plus net, et il serait intéressant de rechercher systématiquement ces satellites sur une variété de solides.

CONCLUSION

Nous avons étudié en détail l'influence de l'interaction de Coulomb sur les propriétés électroniques des solides. Au moyen d'un formalisme dérivé de celui de Bohm et Pines, nous avons mis en évidence l'existence d'oscillations collectives, les plasmons, qui existent dans presque tous les solides. La fréquence de ces plasmons se situe dans l'ultraviolet lointain. Ils peuvent être excités par des agents extérieurs, tels que les électrons rapides ou les rayons X. Nous avons fait une étude succincte de ces deux processus d'excitation. Les pertes caractéristiques des électrons observés expérimentalement sont en accord satisfaisant avec les prévisions théoriques. Pour ce qui est de l'effet Auger collectif dans l'émission ou l'absorption X, nous n'avons pas assez de données expérimentales pour faire une comparaison sérieuse. Dans tous les cas, une étude quantitative des phénomènes n'est possible que si nous connaissons avec précision les bandes d'énergie des divers solides, ce qui n'est pas le cas actuellement.

Chaque particule individuelle est habillée d'un cortège de plasmons virtuels. Les particules « habillées » n'interagissent plus que par une interaction écrantée. Nous avons discuté en détail les excitations élémentaires du système correspondant. Pour un gaz de fermions, il subsiste un continuum d'excitations du type particules indépendantes, qui n'est pas modifié de façon appréciable par l'interaction écrantée. Pour un gaz de bosons (l'hélium liquide par exemple), il n'y a plus d'excitation individuelle : toute la dynamique du système peut être redécrite au moyen des variables collectives.

Il est possible d'isoler un groupe de porteurs minoritaires indépendants. Ceux-ci sont alors accompagnés, non seulement de plasmons virtuels, mais aussi d'excitations individuelles d'électrons majoritaires. Ils interagissent au travers d'une interaction de Coulomb écrantée, où la constante diélectrique apparaît conformément au principe de correspondance. Cette interaction peut toujours être utilisée pour calculer une énergie d'échange ou une section de choc pour la diffusion de deux porteurs minoritaires. Par contre, les phénomènes de corrélation entre porteurs minoritaires ne peuvent exister que si les porteurs majoritaires remplissent complètement une bande, comme les électrons de valence dans un semiconducteur ou un semimétal.

Dans ce cas, les porteurs libres peuvent être le siège d'oscillations de plasma à basse fréquence. En contrepartie, l'interaction entre porteur libres subit un effet d'écran du type classique de Debye. Si le rayon d'écran n'est pas trop petit, il peut en outre exister des états liés entre porteurs libres, du type exciton. Finalement, nous avons étudié les conditions d'existence de plasmons acoustiques, analogues aux phonons acoustiques d'un cristal ionique.

En conclusion, le modèle à un électron couramment utilisé en physique des solides semble satisfaisant, à condition de l'appliquer aux électrons habillés de plasmons virtuels (que nous avons obtenus après avoir isolé explicitement les plasmons). Ces nouveaux électrons interagissent au travers d'une interaction de Coulomb écrantée, beaucoup moins efficace que l'interaction originelle. Les corrélations qui en résultent peuvent être traitées par une méthode de perturbation. En revanche, il est nécessaire d'étudier séparément les états liés et les diverses excitations élémentaires de type collectif.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Théorie de la superconductivité.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 23 novembre 1957.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
J. PÉRÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN SARRAILH.

